

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26421

(P2000-26421A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 D 213/70		C 0 7 D 213/70	
A 0 1 N 43/08		A 0 1 N 43/08	A
43/10		43/10	A
43/40	1 0 1	43/40	1 0 1 M
43/54		43/54	B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 44 頁) 最終頁に続く			

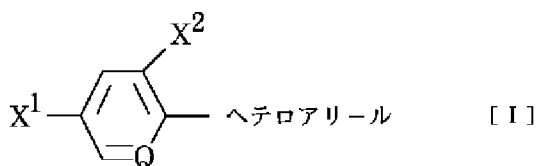
(21) 出願番号	特願平11-19418	(71) 出願人	000000169 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
(22) 出願日	平成11年1月28日 (1999.1.28)	(71) 出願人	000102049 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
(31) 優先権主張番号	特願平10-30324	(72) 発明者	鳥谷部 啓二 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1 株式会社ケイ・アイ研究所内
(32) 優先日	平成10年1月29日 (1998.1.29)	(72) 発明者	伊藤 稔 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1 株式会社ケイ・アイ研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ジアリアルスルフィド誘導体及び有害生物防除剤

(57) 【要約】

【課題】 作物に悪影響を及ぼすことなく、種々の有害生物を殺滅防除することができるジアリアルスルフィド誘導体を提供する。

【解決手段】 一般式 [I]

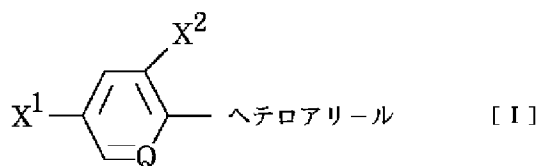


(式中、Qは窒素原子又はC X 3を示し、X 1はハロゲン原子、C 1～C 3のハロアルキル基、C 1～C 3のハロアルキルチオ基又はC 1～C 3のハロアルキルスルホニル基等を示し、X 2はハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基を示し、X 3は水素原子又はハロゲン原子等を示し、nは0、1又は2を示し、ヘテロアリールはチアゾール環、チオフェン環等を示す。) にて表されるジアリアルスルフィド誘導体及び該ジアリアルスルフィド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤。

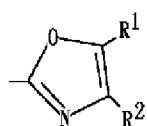
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕、

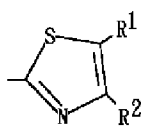
【化1】



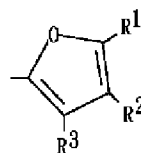
{式中、Qは窒素原子又はC X 3を示し、X 1は水素原



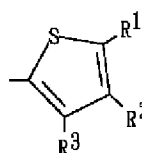
〔A-1〕



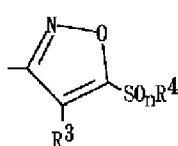
〔A-2〕



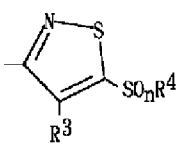
〔A-3〕



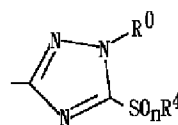
〔A-4〕



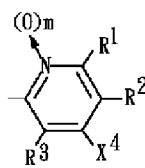
〔A-5〕



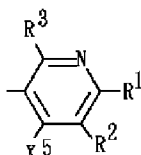
〔A-6〕



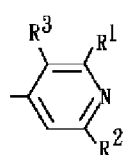
〔A-7〕



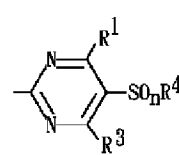
〔A-8〕



〔A-9〕



〔A-10〕



〔A-11〕

で表される基を示し、上記式中、mは0又は1を示し、R 0は水素原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示し、R 1、R 2及びX 4は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルキル基

（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のハロアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のアルキルチオ基、チオシアノ基、C 1～C 4のジアルキルアミノ基、C 1～C 4のアルキルスルホニル基、C 1～C 4のハロアルキルチオ基、C 1～C 4のハロアルキルスルホニル基又はC 1～C 4のアルコキシカルボニルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基

はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルキニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、S O n R 4（式中、R 4はC 1～C 4のアルキル基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 4～C 7のシクロアルキルメチル基、C 1～C 4のハロアルキル基、C 2～C 4のアルケニル基又はC 2～C 4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。）、N R 5 R 6〔式中、R 5及びR 6は互いに独立して、水素原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ

【化2】

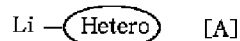
基、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又はC 2～C 4のアルキニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)を示す。]、N (COR 7) R 5 [式中、R 5は前記と同じ意味を示し、R 7は水素原子、C 1～C 4のアルキル基(該基はハロゲン原子、シアノ基又はC 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 1～C 4のアルコキシ基(該基はハロゲン原子、シアノ基又はC 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニルオキシ基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、フェニル基(該基はハロゲン原子、シアノ基、C 1～C 4のアルキル基又はC 1～C 4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルキニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又はC 2～C 4のアルキニルオキシ基を示す。]、COR 5、CO 2 R 5 (式中、R 5は前記と同じ意味を示す。)又はC (R 5) = NOR 6 (式中、R 5及びR 6は前記と同じ意味を示す。)を示すが、少なくともR 1もしくはR 2の何れか一方又はR 1、R 2もしくはX 4の一つはSOnR 4 (式中、R 4及びnは前記と同じ意味を示す。)を示し、R 3及びX 5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルキル基(該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のハロアルキルカルボニルオキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～

C 4のアルケニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルキニル基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 1～C 4のアルコキシ基(該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニルオキシ基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルキニルオキシ基(該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、COR 5、CO 2 R 5 (式中、R 5は前記と同じ意味を示す。)、NR 5 R 6、C (R 5) = NOR 6 (式中、R 5、R 6は前記と同じ意味を示す。)又はN (COR 7) R 5 (式中、R 5及びR 7は前記と同じ意味を示す。)を示す。ただし、X 1およびX 2が同時に水素原子となることはなく、さらにヘテロアリアル基が一般式[A-7]の時、R 4はC 4～C 7のシクロアルキルメチル基又はC 1～C 6のハロアルキル基を示す。)にて表されるジアリールスルフィド誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のジアリールスルフィド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤。

【請求項3】 一般式

【化3】



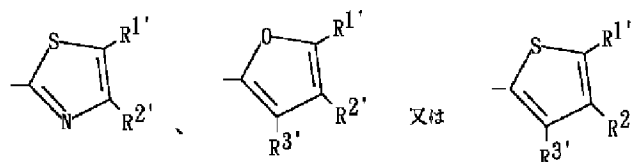
{式中

【化4】



は一般式、

【化5】

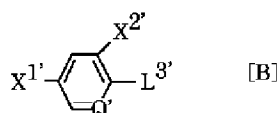


で表される基を示し、上記式中、R 1' 及びR 2' は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4のアルキル基(該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルチオ基又はC 1～C 4のジアルキルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 1～C 4のアルコキシ基(該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基により

モノ置換又はポリ置換されてもよい)、C 2～C 4のアルケニルオキシ基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、SOnR 4' (式中、R 4' はC 1～C 4のアルキル基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 4～C 7のシクロアルキルメチル基、C 1～C 4のハロアルキル基、C 2～C 4のアルケニル基又はC 2～C 4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。)、NR 5' R 6' [式中、R 5' 及びR 6' は互いに独立して、C 1～C 4のアルキル基(該基はハ

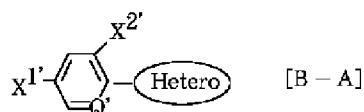
ロゲン原子、C1～C4のアルコキシ基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又はC2～C4のアルケニル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)を示す。]を示し、R3'は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4のアルキル基(該基はハロゲン原子、C1～C4のアルコキシ基、又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニル基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C1～C4のアルコキシ基(該基はハロゲン原子、C1～C4のアルコキシ基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)、C2～C4のアルケニルオキシ基(該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい)又はNR5'R6'(式中、R5'、R6'は前記と同じ意味を示す。)を示す。)で表されるヘテロアリールリチウムと、一般式

【化6】



(式中、Q'は窒素原子又はCX3'を示し、X1'は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4のハロアルキル基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のハロアルキルチオ基、C1～C4のハロアルキルスルフィニル基又はC1～C4のハロアルキルスルホニル基を示し、X2'、X3'は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキルスルフィニル基又はC1～C4のアルキルスルホニル基を示し、L3'はハロゲン原子を示す。但し、X1'およびX2'が同時に水素原子となることはない。)で表される化合物とを反応させることによる、一般式

【化7】



(X1'、X2'、

【化8】



及びQ'は前記と同じ意味を示す。)で表される化合物の製造方法。

【請求項4】 一般式[B]で表される化合物のQ'がCX3'で、X2'及びX3'が塩素原子であり、L3'がフッ素原子である、請求項3記載の一般式[B-A]で表される化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なジアリールスルフィド誘導体及びこれを有効成分として含有する有害生物防除剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでジアリールスルフィド誘導体が殺虫剤として使用し得ることが、例えば、東ドイツ特許222020号公報明細書、東ドイツ特許222021号公報明細書、ヨーロッパ特許36711号公報明細書及び米国特許3879553号明細書等に報告されているが、本発明のジアリールスルフィド誘導体は未だ知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、既存の市販殺虫剤には残留、蓄積、環境汚染等の問題から使用が規制されたり、長期使用によって抵抗性害虫が発生し、効力の薄れたものも出ている。そのため低薬量において高い効力を有し、安全性に優れた殺虫剤の開発が望まれている。

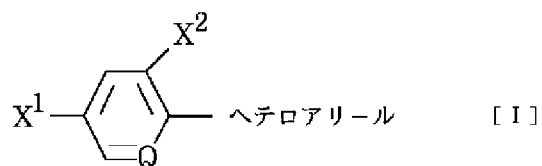
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み種々のジアリールスルフィド誘導体を合成し、その生理活性について検討を重ねた。その結果、本発明化合物が種々の有害生物、特に農園芸有害生物であるコナガ、ニカメイガ、シロイチモジヨトウ等に代表される鱗翅目害虫、トビイロウンカ、ツマグロヨコバイ、ワタアブラムシ等に代表される半翅目害虫、ナミハダニ、リンゴハダニ等に代表されるハダニ類及びアズキゾウムシ等に代表される鞘翅目害虫に卓効を示すことを見だし、本発明を完成したものである。

【0005】即ち、本発明は(1)一般式[I]、

【0006】

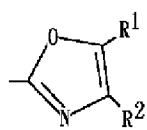
【化9】



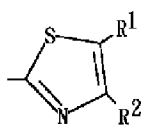
{式中、Qは窒素原子又はCX3を示し、X1は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4のハロアルキル基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のハロアルキルチオ基、C1～C4のハロアルキルスルフィニル基又はC1～C4のハロアルキルスルホニル基を示し、X2、X3は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキルスルフィニル基又はC1～C4のアルキルスルホニル基を示し、ヘテロアリール基は一般式、

【0007】

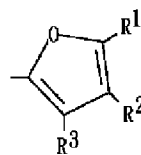
【化10】



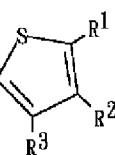
[A-1]



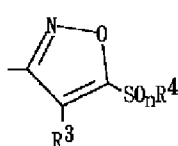
[A-2]



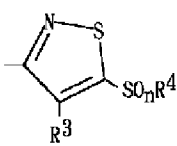
[A-3]



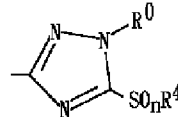
[A-4]



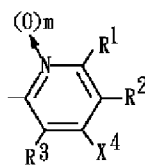
[A-5]



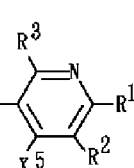
[A-6]



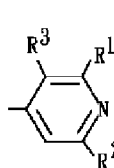
[A-7]



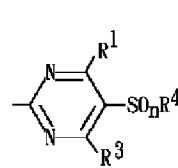
[A-8]



[A-9]



[A-10]



[A-11]

で表される基を示し、上記式中、mは0又は1を示し、R0は水素原子、C1～C4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、C1～C4のアルコキシ基又はC1～C4のアルキルカルボニルオキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC2～C4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示し、R1、R2及びX4は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルキルカルボニルオキシ基、C1～C4のハロアルキルカルボニルオキシ基、C1～C4のアルキルチオ基、チオシアノ基、C1～C4のジアルキルアミノ基、C1～C4のアルキルスルホニル基、C1～C4のハロアルキルチオ基、C1～C4のハロアルキルスルホニル基又はC1～C4のアルコキシカルボニルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C1～C4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルコキシカルボニル基、C1～C4のハロアルコキシカルボニル基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換さ

れてもよい）、C2～C4のアルキニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、SO_nR4（式中、R4はC1～C4のアルキル基、C3～C6のシクロアルキル基、C4～C7のシクロアルキルメチル基、C1～C4のハロアルキル基、C2～C4のアルケニル基又はC2～C4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。）、N R5 R6 [式中、R5及びR6は互いに独立して、水素原子、C1～C4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C1～C4のアルコキシ基、C1～C4のアルコキシカルボニル基、C1～C4のハロアルコキシカルボニル基又はC1～C4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC2～C4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示す。]、N (COR7) R5 [式中、R5は前記と同じ意味を示し、R7は水素原子、C1～C4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C1～C4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C2～C4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、フェニル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、C1～C4のアルキル基又はC1～C4のアルコキシ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、

C 2～C 4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4のアルキニルオキシ基を示す。〕、COR 5、CO 2 R 5（式中、R 5は前記と同じ意味を示す。）又はC（R 5）=NOR 6（式中、R 5及びR 6は前記と同じ意味を示す。）を示すが、少なくともR 1もしくはR 2の何れか一方又はR 1、R 2もしくはX 4の一つはSOnR 4（式中、R 4及びnは前記と同じ意味を示す。）を示し、R 3及びX 5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルカルボニルオキシ基、C 1～C 4のハロアルキルカルボニルオキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルキニル基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルコキシカルボニル基、C 1～C 4のハロアルコキシカルボニル基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4の

アルキニルオキシ基（該基はハロゲン原子又はシアノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、COR 5、CO 2 R 5（式中、R 5は前記と同じ意味を示す。）、NR 5 R 6、C（R 5）=NOR 6（式中、R 5、R 6は前記と同じ意味を示す。）又はN（COR 7）R 5（式中、R 5及びR 7は前記と同じ意味を示す。）を示す。ただし、X 1およびX 2が同時に水素原子となることはなく、さらにヘテロアリアル基が一般式〔A-7〕の時、R 4はC 4～C 7のシクロアルキルメチル基又はC 1～C 6のハロアルキル基を示す。〕にて表されるジアリールスルフィド誘導体及び、（2）一般式〔1〕記載のジアリールスルフィド誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤（3）一般式

【0008】

【化11】



{式中

【0009】

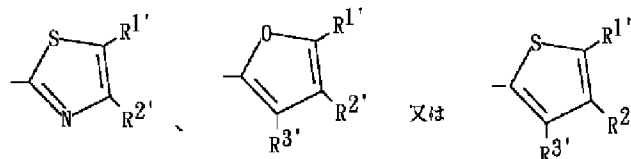
【化12】



は一般式、

【0010】

【化13】

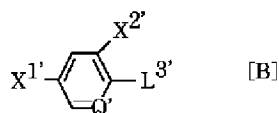


で表される基を示し、上記式中、R 1' 及びR 2' は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基、C 1～C 4のアルキルチオ基又はC 1～C 4のジアルキルアミノ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、SOnR 4'（式中、R 4' はC 1～C 4のアルキル基、C 3～C 6のシクロアルキル基、C 4～C 7のシクロアルキルメチル基、C 1～C 4のハロアルキル基、C 2～C 4のアルケニル基又はC 2～C 4のアルキニル基を示し、nは0～2の整数を示す。）、NR 5' R 6'〔式中、R 5' 及びR 6' は互いに独立して、C 1～C 4のアルキル基（該基はハ

ロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はC 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）を示す。〕を示し、R 3' は水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4のアルキル基（該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基、又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニル基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 1～C 4のアルコキシ基（該基はハロゲン原子、C 1～C 4のアルコキシ基又はC 1～C 4のアルキルチオ基によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）、C 2～C 4のアルケニルオキシ基（該基はハロゲン原子によりモノ置換又はポリ置換されてもよい）又はNR 5' R 6'（式中、R 5'、R 6' は前記と同じ意味を示す。）を示す。〕で表されるヘテロアリアルリチウムと、一般式

【0011】

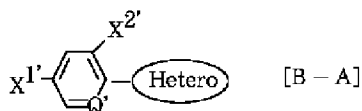
【化14】



(式中、Q' は窒素原子又はC X 3' を示し、X 1' は水素原子、ハロゲン原子、C 1～C 4のハロアルキル基、C 1～C 4のハロアルコキシ基、C 1～C 4のハロアルキルチオ基、C 1～C 4のハロアルキルスルフィニル基又はC 1～C 4のハロアルキルスルホニル基を示し、X 2'、X 3' は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、C 1～C 4のアルキルチオ基、C 1～C 4のアルキルスルフィニル基又はC 1～C 4のアルキルスルホニル基を示し、L 3' はハロゲン原子を示す。但し、X 1' およびX 2' が同時に水素原子となることはない。) で表される化合物とを反応させることによる、一般式

【0012】

【化15】



(X 1'、X 2'、

【0013】

【化16】



及びQ' は前記と同じ意味を示す。) で表される化合物の製造方法を提供するものである。

【0014】 尚、本明細書において、用いられる用語の定義を以下に示す。

【0015】 ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示す。

【0016】 アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を意味し、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等を挙げることができる。

【0017】 シクロアルキル基とは、炭素数が3～6のシクロアルキル基を示し、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0018】 シクロアルキルメチル基とは、シクロアルキル部分が上記の意味である(シクロアルキル)-CH₂-基を示し、例えばシクロプロピルメチル基等を挙げることができる。

【0019】 アルケニル基とは、炭素数が2から4の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えばエテニル基、2-プロペニル基等を挙げることができる。

【0020】 アルケニルオキシ基とは、アルケニル部分

が上記の意味である(アルケニル)-O-基を示し、例えばアリルオキシ基等を挙げることができる。

【0021】 アルキニル基とは、炭素数が2から4の直鎖又は分岐鎖のアルキニル基を示し、例えばプロパルギル基等を挙げることができる。

【0022】 アルキニルオキシ基とは、アルキニル部分が上記の意味である(アルキニル)-O-基を示し、例えばプロパルギルオキシ基等を挙げることができる。

【0023】 ハロアルキル基とは、特に限定しない限り、同一又は相異なるハロゲン原子1～13で置換されている炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、例えばクロロメチル基、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基等を挙げることができる。

【0024】 ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-O-基を示し、例えばトリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基等を挙げることができる。

【0025】 ハロアルキルチオ基、ハロアルキルスルフィニル基及びハロアルキルスルホニル基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-S-基、(ハロアルキル)-SO-基、(ハロアルキル)-SO₂-基を示し、例えばトリフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルホニル基等を挙げることができる。

【0026】 アルコキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-O-基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基等を挙げることができる。

【0027】 アルキルチオ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-S-基を示し、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等を挙げることができる。

【0028】 アルコキシカルボニル基とは、アルコキシ部分が上記の意味である(アルコキシ)-CO-基を示し、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0029】 アルキルカルボニルオキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である(アルキル)-CO-O-基を示し、例えばアセトキシ基等を挙げることができる。

【0030】 ハロアルキルカルボニルオキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である(ハロアルキル)-CO-O-基を示し、例えばトリフルオロアセトキシ基等を挙げることができる。

【0031】 前記一般式【I】において、好ましい化合物群としては、R₄がC₄～C₇のシクロアルキルメチル基又はC₁～C₆のハロアルキル基で表される化合物群が挙げられ、より好ましい化合物群としては、R₄がC₄～C₇のシクロアルキルメチル基又はC₁～C₆のハロアルキル基であり、ヘテロアリール基が【A-2】～【A-4】又は【A-7】～【A-11】から選ばれた化合物群であり、更に好ましくは、R₄がC₄～C₇のシクロアルキルメチル基又はC₁～C₆のハロアルキ

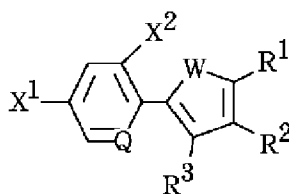
ル基であり、ヘテロアリール基が〔A-2〕～〔A-4〕又は〔A-7〕～〔A-11〕から選ばれ、X¹がハロゲン原子又はトリフルオロメチル基で表される化合物群が挙げられる。

【0032】

【発明の実施の形態】次に、一般式〔I〕で表される本発明化合物の代表的な具体例を表1～表18に例示する。尚、化合物番号は以後の記載において参照される。

【0033】

【表1】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	融点(℃) 及び屈折 率(n _D ²⁰)
1-1	CF ₃	Cl	SCCH ₃	H	H	CH	S	測定不可
1-2	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	H	CH	S	1.6094
1-3	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH	S	
1-4	CF ₃	F	H	SCF ₃	H	CH	S	
1-5	CF ₃	F	H	SOCF ₃	H	CH	S	
1-6	CF ₃	F	H	SO ₂ CF ₃	H	CH	S	
1-7	CF ₃	Cl	SCCH ₃	H	H	CCl	S	1.5911
1-8	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	H	CCl	S	1.5885
1-9	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CCl	S	69- 72
1-10	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	H	CCl	S	1.5283
1-11	CF ₃	Cl	SOCF ₃	H	H	CCl	S	1.5358
1-12	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	H	CCl	S	
1-13	CF ₃	Cl	SC ₃ H ₇ -1	H	H	CCl	S	1.5709
1-14	CF ₃	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ -i	H	H	CCl	S	1.5732
1-15	CF ₃	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ -i	H	H	CCl	S	1.5339
1-16	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	H	H	CCl	S	1.5748
1-17	CF ₃	Cl	SO ₂ CFCl ₂	H	H	CCl	S	88- 91
1-18	CF ₃	Cl	SO ₂ CFCl ₂	H	H	CCl	S	
1-19	CF ₃	Cl	SCCH ₃	H	H	N	S	
1-20	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	H	N	S	70- 73
1-21	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	N	S	
1-22	CF ₃	Cl	SCF ₃	CN	H	CCl	S	
1-23	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CN	H	CCl	S	
1-24	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	H	CCl	S	

【0034】

【表2】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	融点(℃) 比重 屈折率(n _D ²⁰)
I-25	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₃	H	CCl	S	1.5305 106-109 1.5486
I-26	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CH ₃	H	CCl	S	
I-27	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	CH ₃	H	CCl	S	
I-28	CF ₃	Cl	SCF ₃	NH ₂	H	CCl	S	
I-29	CF ₃	Cl	SOCF ₃	NH ₂	H	CCl	S	
I-30	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	NH ₂	H	CCl	S	
I-31	CF ₃	Cl	CH ₃	SCF ₃	H	CCl	S	
I-32	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCF ₃	H	CCl	S	
I-33	CF ₃	Cl	CH ₃	SO ₂ CF ₃	H	CCl	S	
I-34	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	H	CCl	S	
I-35	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	H	CCl	S	
I-36	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	H	CCl	S	
I-37	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	NH ₂	CCl	S	
I-38	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	NH ₂	CCl	S	
I-39	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	NH ₂	CCl	S	
I-40	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	Cl	CCl	S	
I-41	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	Br	CCl	S	
I-42	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	Br	CCl	S	
I-43	CF ₃	Cl	CN	SCFCl ₂	Br	CCl	S	
I-44	CF ₃	Cl	CN	SOCFCl ₂	Br	CCl	S	
I-45	CF ₃	Cl	CN	SCCl ₂ △	Br	CCl	S	
I-46	CF ₃	Cl	SCH ₂ △	CN	H	N	S	
I-47	CF ₃	Cl	SOCH ₂ △	CN	H	N	S	
I-48	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₂ △	CN	H	N	S	
I-49	CF ₃	Cl	SCF ₃	NH ₂	H	CCN	S	
I-50	CF ₃	Cl	SOCF ₃	NH ₂	H	CCN	S	
I-51	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	NH ₂	H	CCN	S	
I-52	CF ₃	Cl	SCH ₃	H	H	CF	S	
I-53	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	H	CF	S	
I-54	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CF	S	
I-55	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	H	CNO ₂	S	

【 0 0 3 5 】

【表 3】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	熔点(℃) 沸点 屈折率(n _D ²⁰)
I-56	CF ₃	Cl	SOCF ₃	H	H	CNO ₂	S	
I-57	Br	Br	SCF ₃	H	H	CH	S	
I-58	Cl	Cl	SCF ₃	H	H	CCl	S	
I-59	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	H	CCl	O	1.5606
I-60	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	H	CCl	O	79- 80
I-61	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CCl	O	
I-62	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	H	CCl	O	1.5052
I-63	CF ₃	Cl	SOCF ₃	H	H	CCl	O	
I-64	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	H	CCl	O	
I-65	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	H	H	CCl	O	1.5483
I-66	CF ₃	Cl	SOCFCl ₂	H	H	CCl	O	71- 74
I-67	CF ₃	Cl	SO ₂ CFCl ₂	H	H	CCl	O	
I-68	CF ₃	Cl	SCF ₃	CN	H	CCl	O	
I-69	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CN	H	CCl	O	
I-70	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	CN	H	CCl	O	
I-71	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₃	H	CCl	O	
I-72	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CH ₃	H	CCl	O	
I-73	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	CH ₃	H	CCl	O	
I-74	CF ₃	Cl	SCF ₃	NH ₂	H	CCl	O	
I-75	CF ₃	Cl	SOCF ₃	NH ₂	H	CCl	O	
I-76	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	NH ₂	H	CCl	O	
I-77	CF ₃	Cl	CH ₃	SCF ₃	H	CCl	O	
I-78	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCF ₃	H	CCl	O	
I-79	CF ₃	Cl	CH ₃	SO ₂ CF ₃	H	CCl	O	
I-80	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	H	CCl	O	
I-81	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	H	CCl	O	
I-82	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	H	CCl	O	
I-83	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	NH ₂	CCl	O	
I-84	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	NH ₂	CCl	O	
I-85	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	NH ₂	CCl	O	

【 0 0 3 6 】

【表 4】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	融点(℃) 注註 屈折率(n _D ²⁰)
I-86	CF ₃	Cl	CH ₂ Br	SCF ₃	H	CCl	S	1.5572
I-87	CF ₃	Cl	CH ₂ OCOCH ₃	SCF ₃	H	CCl	S	1.5269
I-88	CF ₃	Cl	CH ₂ OH	SCF ₃	H	CCl	S	1.5415
I-89	CF ₃	Cl	CH ₃	SCFCl ₂	H	CCl	S	1.5681
I-90	CF ₃	Cl	CHO	SCF ₃	H	CCl	S	測定不可
I-91	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCH ₃	H	CCl	S	1.5810
I-92	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCH ₃	H	CCl	S	126-127
I-93	CF ₃	Cl	CH ₃	SC ₃ H _{7-i}	H	CCl	S	1.5639
I-94	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCFCl ₂	H	CCl	S	107-108
I-95	CF ₃	Cl	CH ₃	SO ₂ CFCl ₂	H	CCl	S	59- 60
I-96	CF ₃	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	CCl	S	1.5819
I-97	CF ₃	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	CCl	S	114-115
I-98	CF ₃	Cl	CH ₂ Br	SCFCl ₂	H	CCl	S	1.5940
I-99	CF ₃	Cl	CH ₂ OH	SCFCl ₂	H	CCl	S	1.5698
I-100	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CH ₃	H	CCl	S	1.5706
I-101	CF ₃	Cl	CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	SCFCl ₂	H	CCl	S	95- 96
I-102	CF ₃	Cl	CH ₂ NHCO ₂ C ₃ H _{7-i}	SCFCl ₂	H	CCl	S	85- 87
I-103	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CN	H	CCl	S	81- 83
I-104	CF ₃	Cl	SOCFCl ₂	CH ₃	H	CCl	S	1.5819
I-105	CF ₃	Cl	CHO	SCFCl ₂	H	CCl	S	62- 63
I-106	CF ₃	Cl	CH=NOH	SCFCl ₂	H	CCl	S	175-177
I-107	CF ₃	Cl	CN	SCFCl ₂	H	CCl	S	1.5850
I-108	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CH ₂ OH	H	CCl	S	1.5747
I-109	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CHO	H	CCl	S	1.5850
I-110	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	H	H	CH	S	1.5850
I-111	CF ₃	H	SOCH ₃	H	H	CH	S	87- 89
I-112	CF ₃	H	SOCH ₃	H	H	CH	S	96- 98
I-113	CF ₃	H	SC ₃ H _{7-n}	H	H	CH	S	47- 48
I-114	CF ₃	H	SCFCl ₂	H	H	CH	S	1.592
I-115	CF ₃	Cl	SC ₃ H _{7-n}	H	H	CH	S	1.5886
I-116	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCC ₃ H _{7-i}	H	CCl	S	87- 88

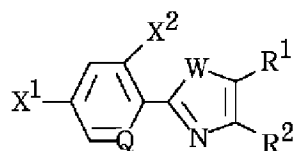
【0037】

【表5】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	W	融点(℃) 注註 屈折率(n _D ²⁰)
I-117	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCH ₂ CF ₃	H	CCl	S	1.5393
I-118	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCH ₂ CF ₃	H	CCl	S	93- 94
I-119	CF ₃	H	Cl	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	S	
I-120	CF ₃	H	Cl	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	S	

【0038】

【表6】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Q	W	融点(℃) 性状 屈折率(n _D ²⁰)
II- 1	CF ₃	Cl	SCCH ₃	H	CCl	S	1. 5785
II- 2	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	CCl	S	88- 89
II- 3	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CCl	S	132-135
II- 4	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	CCl	S	1. 5242
II- 5	CF ₃	Cl	SOCF ₃	H	CCl	S	1. 5184
II- 6	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	CCl	S	
II- 7	CF ₃	Cl	SC ₃ H ₇ -i	H	CCl	S	1. 5480
II- 8	CF ₃	Cl	SOC ₃ H ₇ -i	H	CCl	S	1. 5612
II- 9	CF ₃	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ -i	H	CCl	S	1. 5238
II-10	CF ₃	Cl	SCCH ₃	CH ₃	CCl	S	1. 5746
II-11	CF ₃	Cl	SOCH ₃	CH ₃	CCl	S	168-169
II-12	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CCl	S	
II-13	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₃	CCl	S	58- 59
II-14	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ OH	CCl	S	109-111
II-15	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ Cl	CCl	S	1. 5364
II-16	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ OCH ₃	CCl	S	1. 5240
II-17	CF ₃	Cl	SCF ₃	CHO	CCl	S	1. 5488
II-18	CF ₃	Cl	SCF ₃	CN	CCl	S	1. 5330
II-19	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CN	CCl	S	108-109
II-20	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CH ₃	CCl	S	1. 5771
II-21	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ Br	CCl	S	
II-22	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ SCN	CCl	S	113-115
II-23	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ N(CH ₃) ₂	CCl	S	1. 5245
II-24	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ SO ₂ CF ₃	CCl	S	1. 5198
II-25	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ SCF ₃	CCl	S	
II-26	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ SO ₂ CH ₃	CCl	S	1. 5374

【 0 0 3 9 】

【表 7】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Q	W	融点(℃) 註 屈折率(n _D ²⁰)
II-27	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ CN	CCl	S	1.5835 1.5622
II-28	CF ₃	Cl	SCF ₃	C(CH ₃) ₂ CN	CCl	S	
II-29	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	CCl	S	
II-30	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	CCl	S	
II-31	CF ₃	Cl	CH ₃	SCF ₃	CCl	S	
II-32	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCF ₃	CCl	S	
II-33	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	CCl	S	
II-34	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	CCl	S	
II-35	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	CCl	S	
II-36	CF ₃	Cl	SCF ₃	Cl	CCl	S	
II-37	CF ₃	Cl	SCF ₃	NH ₂	CCl	S	
II-38	CF ₃	Cl	SCF ₃	N(CH ₃) ₂	CCl	S	
II-39	CF ₃	Cl	SCF ₃	SCH ₃	CCl	S	
II-40	CF ₃	Cl	SCHE ₂ △	H	CCl	S	
II-41	CF ₃	Cl	SC ₃ H ₇ -i	CH ₃	CCl	S	
II-42	CF ₃	Cl	SCF ₃	OCH ₃	CCl	S	
II-43	CF ₃	Cl	SCF ₃	CO ₂ H	CCl	S	
II-44	CF ₃	Cl	SCF ₃	NHCO ₂ C ₄ H ₉ -t	CCl	S	
II-45	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH(OH)CH ₃	CCl	S	
II-46	CF ₃	Cl	SCF ₃	COCH ₃	CCl	S	
II-47	CF ₃	Cl	SCH ₃	H	CCl	0	
II-48	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	CCl	0	
II-49	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CCl	0	
II-50	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	CCl	0	
II-51	CF ₃	Cl	SOCF ₃	H	CCl	0	
II-52	CF ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	CCl	0	
II-53	CF ₃	Cl	SCH ₃	CH ₃	CCl	0	
II-54	CF ₃	Cl	SOCH ₃	CH ₃	CCl	0	
II-55	CF ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CCl	0	
II-56	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₃	CCl	0	
II-57	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ OH	CCl	0	

【0040】

【表8】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Q	W	融点(℃) 注 屈折率(n _D ²⁰)
II-58	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ Cl	CCl	0	
II-59	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ OCH ₃	CCl	0	
II-60	CF ₃	Cl	SCF ₃	CHO	CCl	0	
II-61	CF ₃	Cl	SCF ₃	CN	CCl	0	
II-62	CF ₃	Cl	SOCF ₃	CN	CCl	0	
II-63	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	CH ₃	CCl	0	
II-64	CF ₃	Cl	CH ₃	SCF ₃	CCl	0	
II-65	CF ₃	Cl	CH ₃	SOCF ₃	CCl	0	
II-66	CF ₃	Cl	CN	SCF ₃	CCl	0	
II-67	CF ₃	Cl	CN	SOCF ₃	CCl	0	
II-68	CF ₃	Cl	CN	SO ₂ CF ₃	CCl	0	
II-69	CF ₃	Cl	SCH ₂ ◁	CH ₃	CCl	S	1.5713
II-70	CF ₃	Cl	SOCFCl ₂	CH ₃	CCl	S	1.5712
II-71	CF ₃	Cl	SC ₂ F ₅	CH ₃	CCl	S	1.5059
II-72	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	H	CCl	S	1.5751
II-73	CF ₃	Cl	SOCFCl ₂	H	CCl	S	121-122
II-74	CF ₃	Cl	SC ₃ F _{7-i}	CH ₃	CCl	S	1.5069
II-75	CF ₃	Cl	SC ₃ F _{7-n}	CH ₃	CCl	S	1.4870
II-76	CF ₃	Cl	SCF ₃	CH ₂ F	CCl	S	1.5236
II-77	CF ₃	Cl	SO ₂ CFCl ₂	CH ₃	CCl	S	126-128
II-78	CF ₃	Cl	SCCl ₂ CF ₃	CH ₃	CCl	S	1.5340
II-79	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	NH ₂	CCl	S	126-128
II-80	CF ₃	Cl	SOCFCl ₂	NH ₂	CCl	S	167-169
II-81	CF ₃	Cl	SCH ₃	CHF ₂	CCl	S	60- 61
II-82	CF ₃	Cl	SOCH ₃	CHF ₂	CCl	S	101-102
II-83	CF ₃	Cl	SCCl ₃	CH ₃	CCl	S	1.5815
II-84	CF ₃	Cl	Set	H	CCl	S	1.5723
II-85	CF ₃	Cl	SCH ₂ CF ₃	H	CCl	S	1.5451
II-86	CF ₃	H	SCH ₃	H	CH	S	70- 71
II-87	CF ₃	H	SOCH ₃	H	CH	S	132-135
II-88	CF ₃	H	SC ₃ H _{7-n}	H	CH	S	34- 35

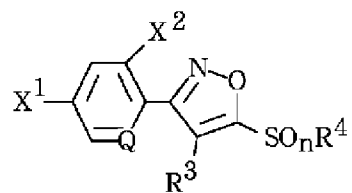
【0041】

【表9】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Q	W	融点(℃) 注 屈折率(n _D ²⁰)
II-89	CF ₃	H	SCFCl ₂	H	CH	S	135-137
II-90	CF ₃	H	SCF ₃	H	CH	S	1.5299
II-91	CF ₃	Cl	SCH ₃	H	CH	S	70- 71
II-92	CF ₃	Cl	SOCH ₃	H	CH	S	99-100
II-93	CF ₃	Cl	SC ₃ H _{7-n}	H	CH	S	1.5885
II-94	CF ₃	Cl	SCF ₃	H	CH	S	50- 51
II-95	CF ₃	Cl	SCFCl ₂	H	CH	S	1.5925

【0042】

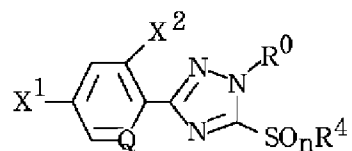
【表10】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ³	R ⁴	Q	n	融点(℃) 結晶 屈折率(n _D ²⁰)
III - 1	CF ₃	Cl	H	CH ₃	CH	0	
III - 2	CF ₃	Cl	H	CH ₃	CH	1	
III - 3	CF ₃	Cl	H	CH ₃	CH	2	
III - 4	CF ₃	Cl	H	CF ₃	CCl	0	
III - 5	CF ₃	Cl	H	CF ₃	CCl	1	
III - 6	CF ₃	Cl	H	CF ₃	CCl	2	
III - 7	CF ₃	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	0	
III - 8	CF ₃	Cl	CN	CF ₃	CCl	0	
III - 9	CF ₃	Cl	CN	CF ₃	CCl	1	
III -10	CF ₃	Cl	CN	CF ₃	CCl	2	
III -11	CF ₃	Cl	Cl	CF ₃	CCl	0	
III -12	CF ₃	Cl	Cl	CF ₃	CCl	1	
III -13	CF ₃	Cl	Cl	CF ₃	CCl	2	

【 0 0 4 3 】

【表 1 1】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ⁰	R ⁴	Q	n	融点(℃) 注 屈折率(n _D ²⁰)
IV- 1	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃	CH	0	114-116
IV- 2	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃	CH	1	88- 90
IV- 3	CF ₃	H	CH ₃	CFC1 ₂	CH	0	88- 90
IV- 4	CF ₃	H	CH ₃	CFC1 ₂	CH	1	
IV- 5	CF ₃	H	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	0	
IV- 6	CF ₃	H	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	1	
IV- 7	CF ₃	H	CH ₃	CH ₂ △	CH	0	47- 50
IV- 8	CF ₃	H	CH ₃	CH ₂ △	CH	1	98-100
IV- 9	CF ₃	Cl	CH ₃	CF ₃	CH	0	61- 62
IV-10	CF ₃	Cl	CH ₃	CF ₃	CH	1	
IV-11	CF ₃	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CH	0	
IV-12	CF ₃	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CH	1	
IV-13	CF ₃	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	0	
IV-14	CF ₃	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	1	
IV-15	CF ₃	Cl	CH ₃	CH ₂ △	CH	0	1. 5508
IV-16	CF ₃	Cl	CH ₃	CH ₂ △	CH	1	
IV-17	Cl	Cl	CH ₃	CF ₃	CH	0	78- 80
IV-18	Cl	Cl	CH ₃	CF ₃	CH	1	
IV-19	Cl	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CH	0	
IV-20	Cl	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CH	1	
IV-21	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	0	
IV-22	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH	1	
IV-23	Cl	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	0	1. 5670
IV-24	Cl	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	1	
IV-25	Cl	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	0	1. 6011
IV-26	Cl	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	1	

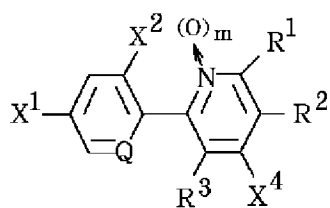
【 0 0 4 4 】

【表 1 2】

化合物 番 号	X ¹	X ²	R ⁰	R ⁴	Q	n	融点(℃) または 屈折率(n _D ²⁰)
IV-27	H	Cl	CH ₃	CF ₃	CH	0	55- 56
IV-28	H	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	0	1. 5459
IV-29	H	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	1	
IV-30	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CCl	0	
IV-31	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CCl	1	
IV-32	H	F	CH ₃	CF ₃	CCl	0	
IV-33	H	F	CH ₃	CF ₃	CCl	1	1. 5232
IV-34	H	F	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	0	1. 5723
IV-35	H	F	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	1	
IV-36	H	F	CH ₃	C ₃ F ₇ -n	CCl	0	1. 4788
IV-37	H	F	CH ₃	C ₃ F ₇ -n	CCl	1	
IV-38	H	F	CH ₃	C ₅ F ₁₁ -i	CCl	0	
IV-39	H	F	CH ₃	C ₅ F ₁₁ -i	CCl	1	
IV-40	H	F	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CCl	0	1. 5282
IV-41	H	F	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CCl	1	
IV-42	H	F	CH ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	CCl	0	
IV-43	H	F	CH ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	CCl	1	
IV-44	F	F	CH ₃	CF ₃	CF	0	63- 64
IV-45	F	F	CH ₃	CF ₃	CF	1	1. 4984
IV-46	CF ₃	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	0	
IV-47	CF ₃	Cl	CH ₃	CF ₃	CCl	1	
IV-48	CF ₃	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	0	
IV-49	CF ₃	Cl	CH ₃	CFC1 ₂	CCl	1	

【 0 0 4 5 】

【表 1 3】



化合物 番 号	X ¹	X ²	X ⁴	R ¹	R ²	R ³	Q	m	熔点(℃) 折光率(n _D ²⁰)
V- 1	CF ₃	H	H	H	SCCH ₃	H	CH	0	121-122
V- 2	CF ₃	H	H	H	SOCH ₃	H	CH	0	127-129
V- 3	CF ₃	H	H	H	SCF ₃	H	CH	0	59- 61
V- 4	CF ₃	H	H	H	SOCHF ₃	H	CH	0	
V- 5	CF ₃	H	H	H	SCFCl ₂	H	CH	0	69- 70
V- 6	CF ₃	H	H	H	SOCHFCl ₂	H	CH	0	
V- 7	CF ₃	H	H	H	SCCH ₂ CF ₃	H	CH	0	<30
V- 8	CF ₃	H	H	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	0	
V- 9	CF ₃	H	H	H	SCCH ₃	H	CCl	0	1. 5750
V-10	CF ₃	H	H	H	SOCH ₃	H	CCl	0	65- 67
V-11	CF ₃	H	H	H	SCF ₃	H	CCl	0	1. 5175
V-12	CF ₃	H	H	H	SOCHF ₃	H	CCl	0	1. 5334
V-13	CF ₃	H	H	H	SO ₂ CF ₃	H	CCl	0	80- 81
V-14	CF ₃	H	H	H	SCF ₃	H	CCl	1	78- 80
V-15	CF ₃	H	H	H	SOCHF ₃	H	CCl	1	159-180
V-16	CF ₃	H	H	H	SCFCl ₂	H	CCl	0	1. 5328
V-17	CF ₃	H	H	H	SOCHFCl ₂	H	CCl	0	94- 95
V-18	CF ₃	H	H	H	SCCH ₂ CF ₃	H	CCl	0	
V-19	CF ₃	H	H	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CCl	0	
V-20	CF ₃	H	H	H	SCCH ₂ △	H	CCl	0	51- 52
V-21	CF ₃	H	H	H	SOCH ₂ △	H	CCl	0	
V-22	CF ₃	Cl	H	H	SCCH ₃	H	CCl	0	1. 5859
V-23	CF ₃	Cl	H	H	SOCH ₃	H	CCl	0	105-106
V-24	CF ₃	Cl	H	H	SCF ₃	H	CCl	0	测定不可
V-25	CF ₃	Cl	H	H	SOCHF ₃	H	CCl	0	

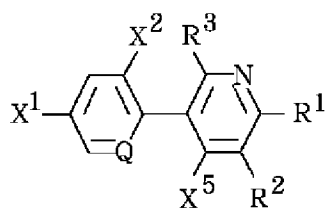
【 0 0 4 6 】

【表 1 4】

化合物 番 号	X ¹	X ²	X ⁴	R ¹	R ²	R ³	Q	m	熔点(℃) 折光率(n _D ²⁰)
V-26	CF ₃	Cl	H	H	SCFC1 ₂	H	CCl	0	1.5630
V-27	CF ₃	Cl	H	H	SOFC1 ₂	H	CCl	0	
V-28	CF ₃	H	H	SCH ₃	H	H	CH	0	
V-29	CF ₃	H	H	SOCH ₃	H	H	CH	0	
V-30	CF ₃	H	H	SC ₃ H ₇ -i	H	H	CH	0	1.5576
V-31	CF ₃	H	H	SO ₃ H ₇ -i	H	H	CH	0	1.5531
V-32	CF ₃	H	H	SC ₃ H ₇ -i	CN	H	CH	0	153-155
V-33	CF ₃	H	H	SCH ₂ CF ₃	CN	H	CH	0	
V-34	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	CN	H	CH	0	
V-35	CF ₃	H	H	SCH ₂ △	CN	H	CH	0	
V-36	CF ₃	H	H	SOCH ₂ △	CN	H	CH	0	
V-37	CF ₃	H	H	SCH ₂ CF ₃	CH ₃	H	CH	0	
V-38	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	CH ₃	H	CH	0	
V-39	CF ₃	H	H	SCH ₂ △	CH ₃	H	CH	0	
V-40	CF ₃	H	H	SOCH ₂ △	CH ₃	H	CH	0	
V-41	CF ₃	H	H	SCH ₂ CF ₃	Cl	H	CH	0	
V-42	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	Cl	H	CH	0	
V-43	CF ₃	H	H	SCH ₂ △	Cl	H	CH	0	
V-44	CF ₃	H	H	SOCH ₂ △	Cl	H	CH	0	
V-45	CF ₃	H	H	SCH ₂ CF ₃	CH ₃	F	CH	0	
V-46	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	CH ₃	F	CH	0	
V-47	CF ₃	H	H	SCH ₂ △	CH ₃	F	CH	0	
V-48	CF ₃	H	H	SOCH ₂ △	CH ₃	F	CH	0	
V-49	CF ₃	H	SCH ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	CH	0	
V-50	CF ₃	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CH ₃	H	CH	0	
V-51	CF ₃	H	SCH ₂ △	H	CH ₃	H	CH	0	
V-52	CF ₃	H	SOCH ₂ △	H	CH ₃	H	CH	0	
V-53	CF ₃	H	SCH ₂ CF ₃	H	Cl	H	CH	0	
V-54	CF ₃	H	SOCH ₂ CF ₃	H	Cl	H	CH	0	
V-55	CF ₃	H	SCH ₂ △	H	Cl	H	CH	0	
V-56	CF ₃	H	SOCH ₂ △	H	Cl	H	CH	0	

【0047】





【表 15】



化合物 番 号	X ¹	X ²	X ⁵	R ¹	R ²	R ³	Q	融点(℃) 柱 屈折率(n _D ²⁰)
V1- 1	CF ₃	H	H	H	SCH ₃	H	CH	71- 72
V1- 2	CF ₃	H	H	H	SOCH ₃	H	CH	100-101
V1- 3	CF ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₃	H	CH	181-182
V1- 4	Cl	H	H	H	SCH ₃	H	CH	62- 64
V1- 5	CF ₃	H	H	H	SC ₃ H ₇ ⁻ⁱ	H	CH	1. 5502
V1- 6	CF ₃	H	H	H	SOC ₃ H ₇ ⁻ⁱ	H	CH	
V1- 7	CF ₃	H	H	H	SCF ₃	H	CH	1. 5148
V1- 8	CF ₃	H	H	H	SOCF ₃	H	CH	
V1- 9	CF ₃	H	H	H	SO ₂ CF ₃	H	CH	
V1-10	CF ₃	H	H	H	SCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-11	CF ₃	H	H	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-12	CF ₃	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-13	CF ₃	H	H	H	SCH ₂ ◻ ₃	H	CH	41- 42
V1-14	CF ₃	H	H	H	SOCH ₂ ◻ ₃	H	CH	
V1-15	CF ₃	H	H	CH ₃	SCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-16	CF ₃	H	H	CH ₃	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-17	CF ₃	H	H	CH ₃	SCH ₂ ◻ ₃	H	CH	
V1-18	CF ₃	H	H	CH ₃	SOCH ₂ ◻ ₃	H	CH	
V1-19	CF ₃	H	H	CN	SCF ₃	H	CH	
V1-20	CF ₃	H	H	CN	SOCF ₃	H	CH	
V1-21	CF ₃	H	H	CN	SO ₂ CF ₃	H	CH	
V1-22	CF ₃	H	H	CN	SCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-23	CF ₃	H	H	CN	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
V1-24	CF ₃	H	H	CN	SCH ₂ ◻ ₃	H	CH	
V1-25	CF ₃	H	H	CN	SOCH ₂ ◻ ₃	H	CH	

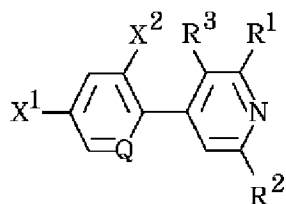
【 0 0 4 8 】





【表 1 6】

化合物 番 号	X ¹	X ²	X ⁵	R ¹	R ²	R ³	Q	融点(℃) 註 屈折率(n _D ²⁰)
VI-26	CF ₃	H	H	CH ₃	SCl ₂ CF ₃	F	CH	1.6082
VI-27	CF ₃	H	H	CH ₃	SOCH ₂ CF ₃	F	CH	
VI-28	CF ₃	H	H	CH ₃	SCl ₂ 	F	CH	
VI-29	CF ₃	H	H	CH ₃	SOCH ₂ 	F	CH	
VI-30	CF ₃	H	H	H	SC ₃ H ₇ -i	H	CCl	
VI-31	CF ₃	H	H	H	SOC ₃ H ₇ -i	H	CCl	
VI-32	CF ₃	Cl	NH ₂	CN	SCP ₃	H	CCl	
VI-33	CF ₃	Cl	NH ₂	CN	SOCP ₃	H	CCl	
VI-34	CF ₃	Cl	NH ₂	CN	SO ₂ CF ₃	H	CCl	
VI-35	CF ₃	Cl	NH ₂	H	SCPCl ₂	H	CCl	
VI-36	CF ₃	Cl	NH ₂	H	SOCPCl ₂	H	CCl	
VI-37	CF ₃	Cl	NH ₂	H	SO ₂ CPCl ₂	H	CCl	
VI-38	CF ₃	H	H	Cl	SCl ₂ CF ₃	H	CH	
VI-39	CF ₃	H	H	Cl	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
VI-40	CF ₃	H	H	Cl	SCl ₂ 	H	CH	
VI-41	CF ₃	H	H	Cl	SOCH ₂ 	H	CH	
VI-42	CF ₃	H	H	SC ₃ H ₇ -i	H	H	CH	
VI-43	CF ₃	H	H	SOC ₃ H ₇ -i	H	H	CH	
VI-44	CF ₃	H	H	SCF ₃	H	H	CH	
VI-45	CF ₃	H	H	SOCP ₃	H	H	CH	
VI-46	CF ₃	H	H	SO ₂ CF ₃	H	H	CH	

【0049】

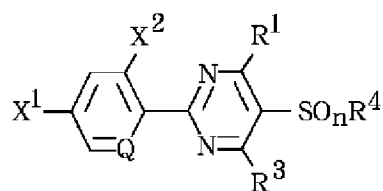
【表17】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	Q	融点(℃) 註 屈折率(n _D ²⁰)
VII- 1	CF ₃	H	H	SC ₃ H ₇ -i	H	CH	1.5588
VII- 2	CF ₃	H	H	SOC ₃ H ₇ -i	H	CH	
VII- 3	CF ₃	H	H	SCl ₂ CF ₃	H	CH	
VII- 4	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
VII- 5	CF ₃	H	H	SCl ₂ 	H	CH	
VII- 6	CF ₃	H	H	SOCH ₂ 	H	CH	
VII- 7	CF ₃	H	H	SCl ₂ CF ₃	H	CH	
VII- 8	CF ₃	H	H	SOCH ₂ CF ₃	H	CH	
VII- 9	CF ₃	H	H	SCl ₂ 	H	CH	
VII-10	CF ₃	H	H	SOCH ₂ 	H	CH	
VII-11	CF ₃	Cl	H	SCP ₃	H	CCl	
VII-12	CF ₃	Cl	H	SOCP ₃	H	CCl	
VII-13	CF ₃	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	CCl	

【0050】

【表18】



化合物 番 号	X ¹	X ²	R ¹	R ³	R ⁴	Q	n	融点(℃) または 屈折率(n _D ²⁰)
VIII- 1	CF ₃	H	H	H	CH ₃	CCl	0	64- 65
VIII- 2	CF ₃	H	H	H	CF ₃	CCl	0	1.5281
VIII- 3	CF ₃	H	H	H	CF ₃	CCl	1	
VIII- 4	CF ₃	H	H	H	CH ₂ CF ₃	CH	0	
VIII- 5	CF ₃	H	H	H	CH ₂ CF ₃	CH	1	
VIII- 6	CF ₃	H	H	H	CH ₂	CH	0	
VIII- 7	CF ₃	H	H	H	CH ₂	CH	1	
VIII- 8	CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	CCl	0	
VIII- 9	CF ₃	Cl	H	H	CF ₃	CCl	1	
VIII-10	CF ₃	H	OCH ₃	H	CH ₃	CCl	0	44- 45
VIII-11	CF ₃	H	OCH ₃	H	CH ₃	CCl	1	108-110
VIII-12	CF ₃	H	OCH ₃	H	CF ₃	CCl	0	1.5399
VIII-13	CF ₃	H	OCH ₃	H	CF ₃	CCl	1	
VIII-14	CF ₃	H	OCH ₃	H	C ₄ H ₉ -n	CCl	0	59- 60
VIII-15	CF ₃	H	OCH ₃	H	C ₄ H ₉ -n	CCl	1	
VIII-16	CF ₃	H	SCH ₃	H	CF ₃	CCl	0	1.5589
VIII-17	CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	CCl	0	1.5379
VIII-18	CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	CCl	1	
VIII-19	CF ₃	H	NH ₂	H	CF ₃	CCl	0	117-119
VIII-20	CF ₃	H	NH ₂	H	CF ₃	CCl	1	
VIII-21	CF ₃	Cl	NH ₂	H	CF ₃	CCl	0	
VIII-22	CF ₃	Cl	NH ₂	H	CF ₃	CCl	1	
VIII-23	CF ₃	Cl	NH ₂	H	CFC1 ₂	CCl	0	
VIII-24	CF ₃	Cl	NH ₂	H	CFC1 ₂	CCl	1	
VIII-25	CF ₃	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CCl	0	1.5649
VIII-26	CF ₃	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CCl	2	

【0051】一般式〔I〕で表される本発明化合物は、以下に示す製造法に従って製造することができるが、これらの方法に限定されるものではない。尚、一般式〔I〕で表される本発明化合物の〔A-1〕から〔A-11〕のヘテロアリール基を下記の通り略記し表す。

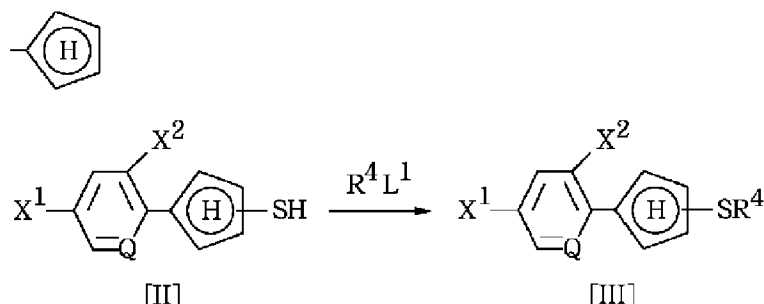
【0052】

【化17】

【0053】＜製造法1＞一般式〔I〕で表される本発明化合物のヘテロアリール基は常にR⁴S(O)_n基にて置換されているが、その原料としてメルカプト基を使用し製造することができる。

【0054】

【化18】



(式中、L¹は、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオ

キシ基、フェニルスルホニルオキシ基又はSO₂Mを示

し、Mはナトリウム又はカリウム等の金属を示し、X¹、X²、R⁴及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0055】即ち、一般式〔I I〕で表される化合物1モルに対し、一般式R⁴L¹で表される化合物1～5倍モルを、適当な溶媒0.5～101中、塩基1～5倍モル又はラジカル開始剤1～5倍モルの存在下で反応させることにより、一般式〔I I I〕で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0056】ここで溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトニトリル及びプロピオニトリル等のニトリル類、酢酸エチル又はプロピオン酸エチル等のエステル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ピリジン又はピコリン等のピリジン類及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0057】塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カ

ルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の重炭酸塩類等の無機塩基類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルコールの金属塩類又はトリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-N、N-ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基類を例示できる。

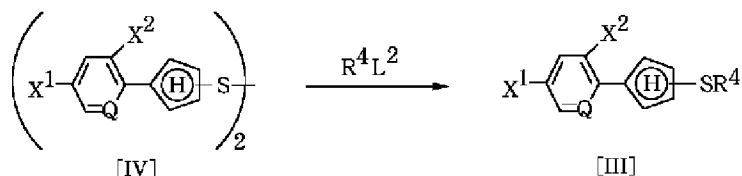
【0058】ラジカル開始剤としては、例えば亜硫酸、亜硫酸塩、ロンガリット等の亜硫酸付加物を例示できる。また、塩基とラジカル開始剤を併用してもよい。

【0059】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0060】＜製造法2＞一般式〔I I I〕で表される本発明化合物の原料としては、製造法1で使用した一般式〔I I〕で表される化合物の酸化的2量体である一般式〔I V〕で表される化合物を使用することもできる。

【0061】

〔化19〕



(式中、L²はハロゲン原子又はスルフィン酸塩を示し、X¹、X²、R⁴及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0062】即ち、一般式〔I V〕で表される化合物1モルに対し、一般式R⁴L²で表される化合物1～5倍モルを、適当な溶媒0.5～101中、ラジカル開始剤(製造法1の記載と同様である。)1～5倍モルの存在下で反応させることにより、一般式〔I I I〕で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0063】ここで溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の

非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル及びプロピオニトリル等のニトリル類、酢酸エチル又はプロピオン酸エチル等のエステル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ピリジン又はピコリン等のピリジン類及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

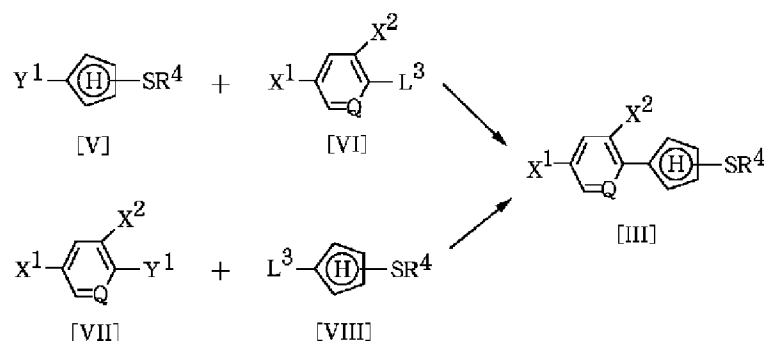
【0064】また、ラジカル開始剤に製造法1で例示した塩基を併用してもよい。

【0065】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0066】＜製造法3＞

【0067】

〔化20〕



(式中、Y 1 は水素原子又はハロゲン原子〔臭素又はヨウ素原子が好ましい〕を示し、L 3 はハロゲン原子〔フッ素原子が好ましい〕を示し、X 1、X 2、R 4 及びQ は前記と同じ意味を示す。)

【0068】一般式〔V〕又は一般式〔VII〕で表される化合物1モルに対し、金属（リチウム又はマグネシウム等を例示できる。）又は有機金属化合物（n-ブチルリチウム等を例示できる。）1～2倍モルを、適当な不活性溶媒0.5～101中で反応させた後、一般式〔VI〕又は一般式〔VIII〕で表される化合物1～5倍モルを反応させることにより、一般式〔III〕で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0069】ここで溶媒としては、例えばジエチルエー

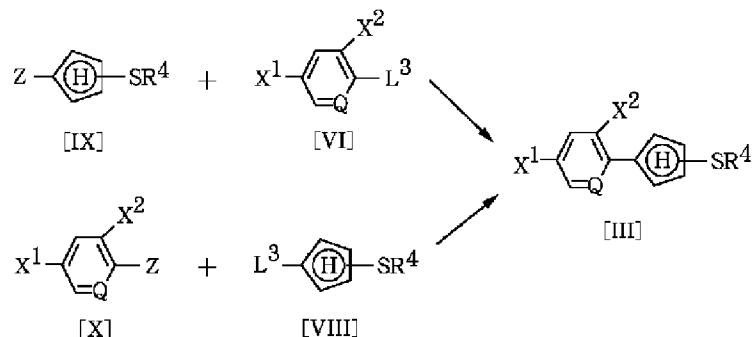
テル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ピリジン又はピコリン等のピリジン類又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0070】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-60℃～60℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0071】<製造法4>

【0072】

【化21】



(式中、Zはトリアルキルスタニル基〔トリメチルスタニル基が好ましい〕、ジヒドロキシボラニル基又はジアルコキシボラニル基〔ジメトキシボラニル基が好ましい〕を示し、X 1、X 2、R 4、Q及びL 3〔臭素又はヨウ素原子が好ましい〕は前記と同じ意味を示す。)

【0073】一般式〔IX〕又は一般式〔X〕で表される化合物1モルに対し、一般式〔VI〕又は一般式〔VIII〕で表される化合物1～5倍モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～101中、塩基（製造法1の記載と同様である。）1～5倍モル及び遷移金属触媒0.01～1倍モルの存在下で反応させることにより、一般式〔III〕で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0074】ここで遷移金属触媒としては、酢酸パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジ

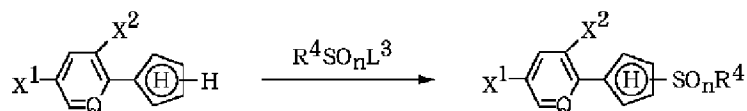
ウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム及びトリス（ジベンザルアセトン）パラジウム等のパラジウム化合物類、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルクロリド及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル等のニッケル化合物等を例示できる。

【0075】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-20℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0076】<製造法5>ヘテロアリアル基中の水素原子をR 4 S（O）_n基にて置換することにより、一般式〔I-1〕で表される本発明化合物を製造することができる。

【0077】

【化22】



[XI]

(式中、X1、X2、R4、Q、L3及びnは前記と同じ意味を示す。)

【0078】即ち、一般式[XI]で表される化合物1モルに対し、一般式R4S(O)nL3で表される化合物1～5倍モルを、適当な不活性溶媒0.5～10l中、塩基1～5倍モルの存在下又は非存在下で反応させることにより、一般式[I-1]で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。ここで、場合により適当な酸触媒(硫酸、パラトルエンスルホン酸等の無機酸又は有機酸及び塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化鉄等のLewis酸を例示できる。)0.01～2倍モルを添加しても良い。

【0079】ここで溶媒としては、例えばクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族類、四塩化炭素及びクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、酢酸等のカルボン

[I-1]

酸類及び二硫化炭素等を例示できる。

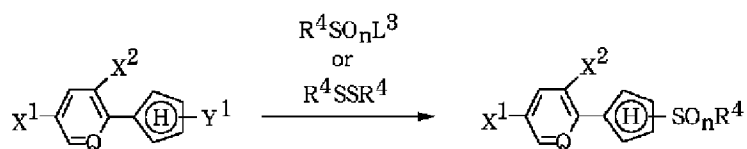
【0080】塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の重炭酸塩類及びトリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-N,N-ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基類等を例示できる。

【0081】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～120℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0082】<製造法6>

【0083】

【化23】



[XII]

(式中、Y1、L3、X1、X2、R4、Q及びnは前記と同じ意味を示す。)

【0084】一般式[XII]で表される化合物1モルに対し、金属(リチウム又はマグネシウム等を例示できる。)又は有機金属化合物(n-ブチルリチウム等を例示できる。)1～3倍モルを、適当な不活性溶媒(製造法3の記載と同様である。)0.5～10l中で反応させた後、一般式R4S(O)nL3又は一般式R4SSR4で表される化合物1～5倍モルを反応させることに

[I-1]

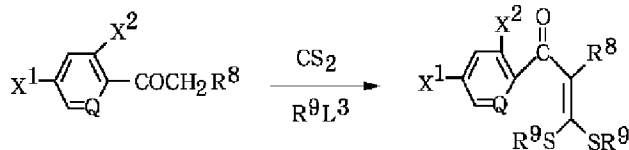
より、一般式[I-1]で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0085】反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-40℃～70℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0086】<製造法7>

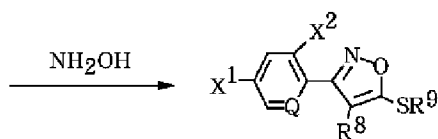
【0087】

【化24】



[XIII]

[XIV]



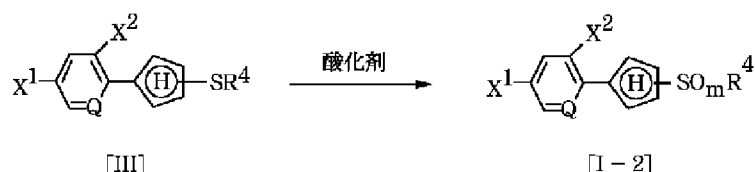
[XV]

(式中、R8は水素原子又はアルキル基を示し、R9はアルキル基を示し、L3、X1、X2及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0088】一般式[XIII]で表される化合物1モルに対し、二硫化炭素1～3倍モル及び一般式R9L3で表されるアルキルハライド2～6倍モルを、適当な不

活性溶媒 0.5～10 l 中、塩基 2～6 倍モルの存在下で反応させて、一般式 [XIV] で表される化合物を得た後、適当な溶媒（製造法 1 の記載と同様である。）0.5～10 l 中、塩基（製造法 1 の記載と同様である。）1～5 倍モルの存在下、ヒドロキシルアミン硫酸塩 1～5 倍モルと反応させることにより、一般式 [XV] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。

【0089】アルキルハライドと一般式 [XIII] で表される化合物の反応に用いる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類又は N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を例示できる。



（式中、m は 1 又は 2 を示し、X¹、X²、R⁴ 及び Q は前記と同じ意味を示す。）

【0094】一般式 [III] で表される本発明化合物 1 モルを、適当な溶媒 0.5～10 l 中、適当な酸化剤 1～6 倍モルで酸化することにより、一般式 [I-2] で表される目的のジアリールスルフィド誘導体を得ることができる。ここで、場合により適当な触媒（例えばタングステン酸ナトリウムを例示できる。）0.01～1 倍モルを添加しても良い。

【0095】酸化剤としては、例えば過酸化水素、m-クロロ過安息香酸、過ヨウ素酸ナトリウム、オキシノン（OXONE、イー・アイ・デュボン社商品名；ペルオキシ硫酸水素カリウム含有物）、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、次亜塩素酸 tert-ブチル又は次亜塩素酸ナトリウム等を例示できる。

【0096】溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類、酢酸及び水又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0090】塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類又はナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム tert-ブトキシド等のアルコールの金属塩類を例示できる。

【0091】何れの反応も、反応温度は-20℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは 0℃～150℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが 10 分～20 時間で終了する。

【0092】＜製造法 8＞

【0093】

【化 25】

【0097】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが 10 分～20 時間で終了する。

【0098】一般式 [I-1] で表される本発明化合物は、製造法 8 と同様に本発明化合物そのものを原料として製造することが可能である。即ち、官能基導入あるいは官能基変換を行うことで本発明化合物から新たな一般式 [I-1] で表される本発明化合物を得ることができる。

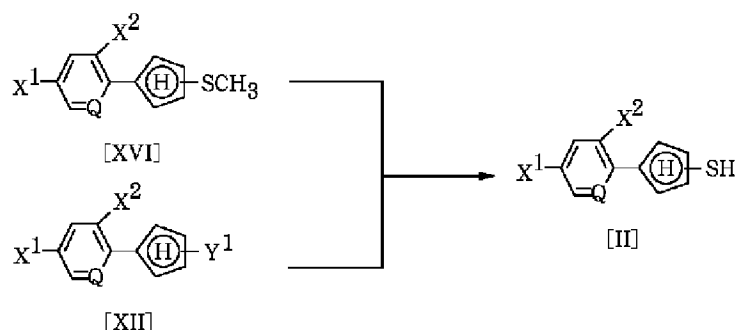
【0099】官能基導入および官能基変換法としては、文献公知の方法、例えば、コンプリヘンシブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー（Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press）第 2 巻、第 165 頁～第 364 頁、第 3 巻、第 68 頁～第 105 頁、第 4 巻、第 599 頁～第 656 頁、第 742 頁～第 861 頁、第 6 巻、第 12 頁～第 60 頁、第 153 頁～第 167 頁、第 187 頁～第 216 頁、第 249 頁～第 293 頁に記載の方法等に準じて行うことができる。しかし、これらの方法のみに限定されるものではない。

【0100】次に本発明化合物の製造中間体の合成法について製造法 9～12 に詳細に説明する。

【0101】＜製造法 9＞ 一般式 [II] で表される製造中間体の合成。

【0102】

【化 26】



(式中、Y¹、X¹、X²及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0103】一般式[XVI]で表される化合物1モルを、適当な溶媒(製造法8の記載と同様である。)0.5～101中、適当な酸化剤(製造法8の記載と同様である。)1～3倍モルで酸化しメチルスルホキシドとした後、無水酢酸又は無水トリフルオロ酢酸1～5倍モルで処理しブナメラー転位反応を行い、相当するアシルオキシメチルスルフィドとし、これを加水分解することにより、一般式[II]で表される目的化合物を得ることができる。

【0104】又は、一般式[XII]で表される化合物1モルを、クロルスルホン酸1～5倍モルで処理しクロルスルホン化した後、これを亜鉛と酸、スズと酸もしくは赤りんとヨウ素1～5倍モルを用いて還元することにより、一般式[II]で表される目的化合物を得ることができる。

【0105】さらに、一般式[XII]で表される化合物1モルを、適当な不活性溶媒(製造法6の記載と同様である。)0.5～101中、金属又は有機金属化合物(製造法3の記載と同様である。)1～3倍モルで処理した後、硫黄1～5倍モルを反応させることにより、一般式[II]で表される目的化合物を得ることができる。

【0106】何れの反応も、反応温度は-70℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-20℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

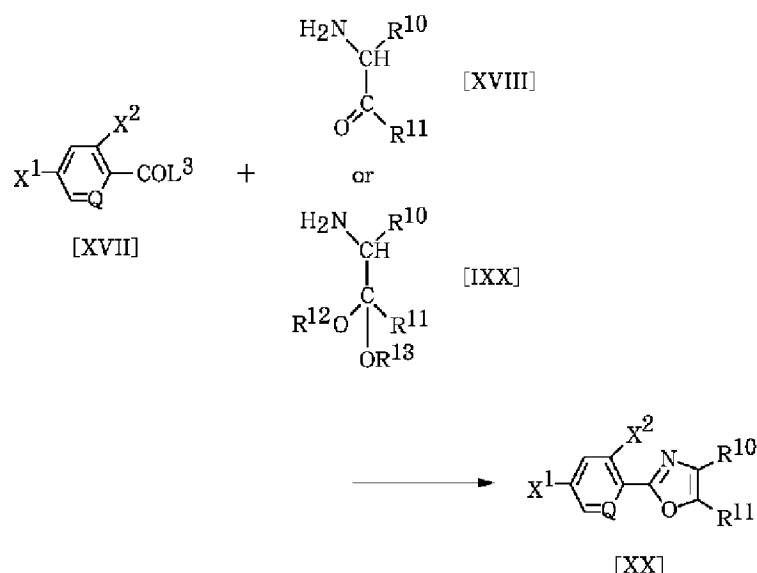
【0107】上記の、一般式[XII]で表される化合物のうちY¹が水素原子の場合は、製造法3および製造法4に準じた合成法にて得ることができ、Y¹がハロゲン原子の場合は、前述のコンプリヘンシブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press)第2巻、第198頁～第204頁、第216頁～第220頁、第3巻、第139頁～第140頁、第4巻、第599頁～第656頁、第742頁～第861頁、第6巻、第12頁～第60頁、第153頁～第167頁、第187頁～第216頁、第249頁～第293頁に記載の方法に準じてハロゲン化又は置換基変換により合成することができる。

【0108】一般式[XII]で表される化合物のうちY¹が水素原子の化合物の製造法としては、代表的なものとして下記製法が挙げられるが、これらの方法のみに限定されるものではない。

【0109】<製造法10>

【0110】

【化27】



(式中、R¹⁰、R¹¹は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基を示し、R¹²及びR¹³はアルキル基を示し[R¹²とR¹³は一緒になってアルキレン基となることもある。]、L³、X¹、X²及びQは前記と同じ意味を示す。)

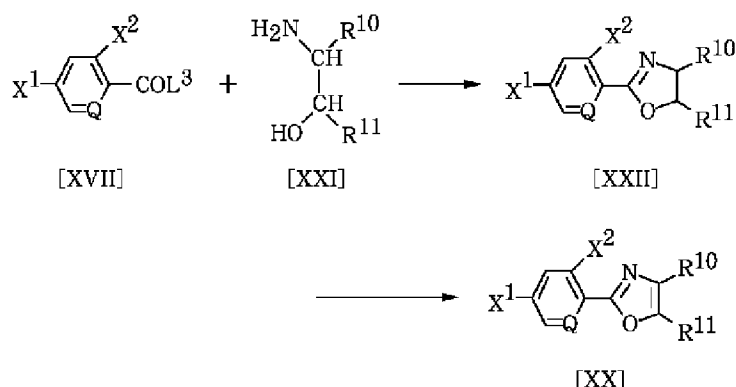
【0111】一般式[XVII]で表される酸ハライド類1モルを、適当な不活性溶媒(製造法8の記載と同様である。)0.5~10中、適当な塩基(製造法5の記載と同様である。)1~3倍モルの存在下又は非存在下、一般式[IXX]で表されるアミノケトン類又

は一般式[IXX]で表されるそのアセタール類0.3~1倍モルと反応させた後、適当な酸触媒(塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の無機酸又は有機酸及び塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化鉄等のルイス酸を例示できる。)0.01~3倍モルの存在下又は非存在下で環化することにより、一般式[XX]で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0112】<製造法11>

【0113】

【化28】



(式中、R¹⁰、R¹¹は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基を示し、L³、X¹、X²及びQは前記と同じ意味を示す。)

【0114】一般式[XVII]で表される酸ハライド類1モルを、適当な非プロトン性の不活性溶媒0.3~5中、適当な塩基(製造法5の記載と同様である。)1~3倍モルの存在下又は非存在下、一般式[XXI]で表されるアミノアルコール類0.3~1倍モルと反応させた後、その生成物にメチルスホニルクロリド又はトルエンスホニルクロリド0.3~2倍モルを反応させることにより、一般式[XXII]で表されるオキサゾリン化合物を得ることができる。

【0115】ここで非プロトン性の不活性溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素類及びピリジン又はピコリン等のピリジン類又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0116】反応温度は-20℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃~10

0℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0117】次に、一般式〔XXII〕で表されるオキサゾリン化合物より、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物の製造法（A又はB法）について詳述する。

【0118】（A 法）一般式〔XXII〕で表されるオキサゾリン類1モルを、適当な非プロトン性溶媒（トルエン、キシレン及びメシチレン等の芳香族炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を例示できる。）0.5～101中、適当な触媒（パラジウム、パラジウム炭素、ニッケル及び白金等を例示できる。）0.01～1倍モルの存在下、脱水素反応を行うことにより、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0119】反応温度は室温から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは100℃～200℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが1

0分～20時間で終了する。

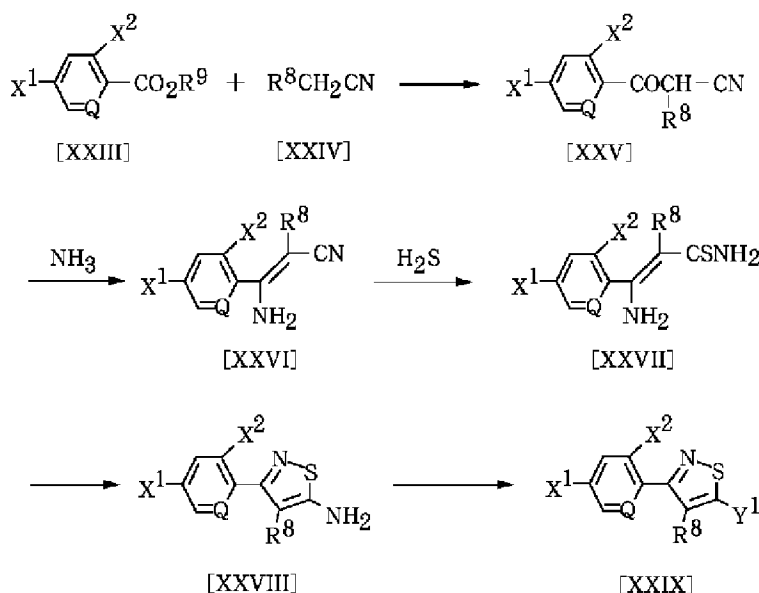
【0120】（B 法）一般式〔XXII〕で表されるオキサゾリン類1モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～101中、適当な酸化剤（過マンガン酸カリウム、ニッケルペルオキシド及び二酸化マンガン等を例示できる。）0.5～3倍モル、又は、適当なハロゲン化剤（塩素、臭素、N-クロロスクシンイミド及びN-ブロモスクシンイミド等を例示できる。）1～3倍モル、或いは、適当な脱水素剤（ジクロロジシアノキノンを例示できる。）1～3倍モルで処理することにより、一般式〔XX〕で表されるオキサゾール化合物を得ることができる。

【0121】反応温度は-20℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは0℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0122】＜製造法12＞

【0123】

【化29】



（式中、R8、R9、Y1、X1、X2及びQは前記と同じ意味を示す。）

【0124】一般式〔XXIII〕で表されるエステル類1モルに対し、一般式〔XXIV〕で表されるニトリル類0.3～1倍モルを、適当な非プロトン性の不活性溶媒（製造法11の記載と同様である。）0.3～51中、適当な塩基（水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類又はナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム tert-ブトキシド等のアルコールの金属塩類を例示できる。）0.3～2倍モルの存在下で反応させることにより、一般式〔XXV〕で表されるアシルニトリル類を得ることができる。

【0125】反応温度は-30℃から反応系における還

流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0126】次に、一般式〔XXV〕で表されるアシルニトリル類1モルを、適当な不活性溶媒0.5～101中、アンモニアガス1～10倍モル、又は、塩基（製造法1の記載と同様である。）1～10倍モルの存在下でアンモニウム塩（塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム等を例示できる。）1～10倍モルと反応させることにより、一般式〔XXVI〕で表されるアミノアクリロニトリル類を得ることができる。

【0127】ここで不活性溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエ

ーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロホルム及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、ピリジン又はピコリン等のピリジン類、又はこれらの混合溶媒を例示できる。

【0128】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0129】次いで、一般式[XXVI]で表されるアミノアクリロニトリル類1モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.5～101中、硫化水素1～10倍モルと反応させ、一般式[XXVII]で表されるアミノアクリロ酸チオアミド化合物とし

た後、更に、適当な酸化剤（塩素又は過酸化水素水等を例示できる。）1～3倍モルで環化することにより、一般式[XXVIII]で表される5-アミノイソチアゾール類を得ることができる。

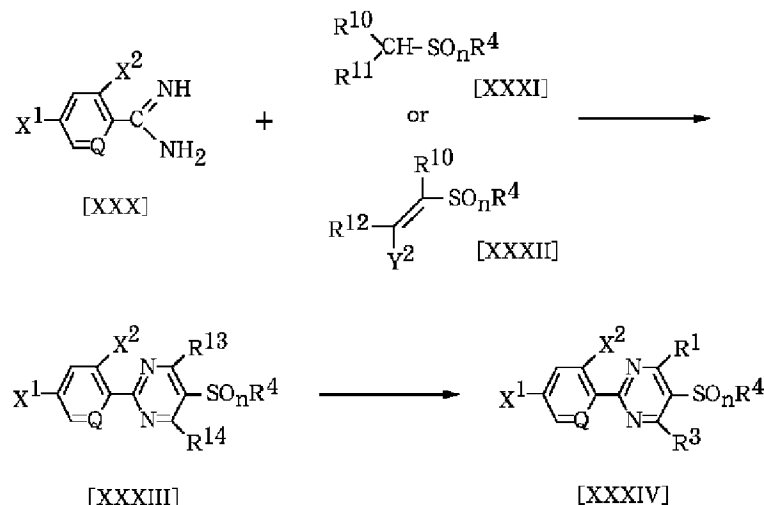
【0130】何れの反応も、反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0131】最後に、一般式[XXVIII]で表される5-アミノイソチアゾール類1モルを、常法にてジアゾニウム塩とした後、銅触媒（硫酸銅等を例示できる。）0.01～1倍モルの存在下、亜リン酸類（亜リン酸等を例示できる。）1～3倍モル又は無機ハロゲン化物（ヨウ化カリウム等を例示できる。）1～5倍モルと反応させることにより、一般式[XXIX]で表されるイソチアゾール化合物を得ることができる。

【0132】<製造法13>

【0133】

【化30】



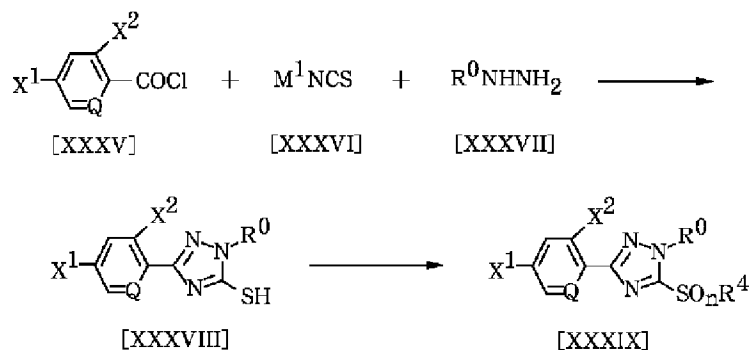
（式中、R1、R3、R4、X1、X2、Q及びnは前記と同じ意味を示し、R10及びR11はホルミル基、アルキルカルボニル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、1, 1-ジアアルコシアルキル基又はシアノ基を示し、R12は水素原子、アルキル基又はハロアルキル基を示し、Y2は水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基又はジアアルキルアミノ基を示し、R13及びR14は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、水酸基又はアミノ基を示す。）

【0134】一般式[XXX]で表されるベンズアミジン類又はその鉱酸塩1モルに対し、一般式[XXXI]又は一般式[XXXII]で表される化合物0.3～1倍モルを、適当な不活性溶媒（製造法1の記載と同様である。）0.3～51中、適当な塩基（製造法1の記載と同様である。）0.3～2倍モルの存在下又は非存在

下で反応させることにより、一般式[XXXIII]で表される2-アリアルピリミジン類を得ることができる。

【0135】反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0136】次に、一般式[XXXIII]で表される2-アリアルピリミジン類を文献公知の方法、例えば、コンプリヘンシブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー（Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press）第3巻、第123頁～第141頁に記載の方法に準じて置換基変換することにより、一般式[XXXIV]で表される目的のジアリアルスルフィド誘導体を得ることができる。



(式中、R⁰、R⁴、X¹、X²、Q及びnは前記と同じ意味を示し、M¹はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。)

【0139】一般式[XXXV]で表される酸クロリド1モルに対し、一般式[XXXVI]で表されるチオシアン酸塩1～3倍モルを、適当な非プロトン性の不活性溶媒(製造法11の記載と同様である。)0.3～5.1中で反応させ、次いで一般式[XXXVIII]で表されるヒドラジン1～2倍モルを反応させることにより、一般式[XXXIX]で表される5-メルカプト-3-アリアルトリアゾール類を得ることができる。これを製造法1、製造法2及び製造法8に従い、一般式[XXXIX]で表される目的のジアリアルスルフィド誘導体を得ることができる。

【0140】何れの反応も、反応温度は-30℃から反応系における還流温度までの任意の温度で行い、好ましくは-10℃～100℃の温度範囲であり、反応は化合物により異なるが10分～20時間で終了する。

【0141】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明化合物の製造法、製剤法及び用途を具体的に説明する。尚、本発明化合物の製造中間体の製造法も合わせて記載する。

【0142】<実施例1>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-イソプロピルチオチアゾール(本発明化合物番号II-7)の製造

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカプトチアゾール2.0g(5.4ミリモル)、炭酸カリウム1.5g(11ミリモル)及びヨウ化イソプロピル1.5g(8.2ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド20mlに加え、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を300mlの水にあげ、酢酸エチル50mlで2回抽出した。酢酸エチル層を50mlの水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8)で精製し、無色液体(n_D20 1.5305)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカプトチアゾール2.0g(5.4ミリモル)、炭酸カリウム1.5g(11ミリモル)及びヨウ化イソプロピル1.5g(8.2ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド20mlに加え、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を300mlの水にあげ、酢酸エチル50mlで2回抽出した。酢酸エチル層を50mlの水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8)で精製し、無色液体(n_D20 1.

5480)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-イソプロピルチオチアゾール1.4g(収率70%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

1.337	(6H, d)
3.244	(1H, q)
7.694	(2H, d)
7.913	(1H, s)

【0143】<実施例2>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-トリフルオロメチルチオチアゾール(本発明化合物番号I-31)の製造

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカプトチアゾール3.3g(9.6ミリモル)及びロンガリット3.0g(19.5ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド30mlに加え、室温にて攪拌しながら1時間に渡ってプロモトリフルオロメタンの過剰量を吹き込んだ。反応混合物を300mlの水にあげ、酢酸エチル50mlで2回抽出した。酢酸エチル層を50mlの水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8)で精製し、無色液体(n_D20 1.5305)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-トリフルオロメチルチオチアゾール0.8g(収率20%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.661	(3H, s)
7.062	(1H, s)
7.669	(2H, s)

【0144】<実施例3>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-ペンタフルオロエチルチオ-4-メチルチアゾール(本発明化合物番号II-71)の製造

5, 5'-チオジー {2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール} 1.0 g (1.5ミリモル) 及びロンガリット 1.5 g (10ミリモル) をN, N-ジメチルホルムアミド 20 ml に加え、室温にて攪拌しながら1時間に渡ってヨードペンタフルオロエタンの過剰量を吹き込んだ。反応混合物を300 ml の水にあげ、酢酸エチル 50 ml で2回抽出した。酢酸エチル層を50 ml の水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒、酢酸エチル: n-ヘキサン=1:10) で精製し、無色液体 (n_D 20.1. 5059) の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-ペンタフルオロエチルチオ-4-メチルチアゾール 1.1 g (収率81%) を得た。

¹H-NMRデータ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒、δ 値)

2. 571 (3H, s)

7. 741 (2H, s)

【0145】<実施例4>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチオフェン (本発明化合物番号 I-96) の製造

3-メチル-2-メチルチオチオフェン 18.7 g (130ミリモル) をジエチルエーテル 200 ml に加え、窒素気流中下、室温にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.56 mol/l) 83 ml を滴下した。35℃にて2時間攪拌した後、10℃に冷却し、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド 33.2 g (142ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を滴下した。室温にてさらに12時間攪拌した後、反応混合物を約1 l の氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣を減圧蒸留し、淡黄色液体 (n_D 20.1. 5819) の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルチオチオフェン 30.6 g (収率80%) を得た。

¹H-NMRデータ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒、δ 値)

2. 336 (3H, s)

2. 454 (3H, s)

6. 800 (1H, s)

7. 649 (2H, s)

【0146】<実施例5>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン (本発明化合物番号 I-59) の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フラン (化合物XII) の製造

フラン 12.0 g (176ミリモル) をジエチルエーテル 250 ml に加え、窒素気流中下、室温にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.66 mol/l) 100 ml を滴下した。加熱還流下3時間攪拌した後、室温にて3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド 30.0 g (129ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を滴下した。室温にてさらに12時間攪拌した後、反応混合物を約1 l の氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣を減圧蒸留し、無色液体 (沸点 114~116℃/20 mmHg, n_D 20.1. 5237) の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フラン 23.4 g (収率65%) を得た。

¹H-NMRデータ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒、δ 値)

6. 58 (1H, m)

6. 59 (1H, m)

7. 60 (1H, m)

7. 65 (2H, S)

【0147】(2) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン (本発明化合物番号 I-59) の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フラン 1.4 g (5ミリモル) をジオキサン 15 ml に加え、室温にて攪拌しながら、臭素 0.8 g (5ミリモル) を滴下した。60℃にて3時間攪拌した後、ジオキサンを減圧留去した。トルエン及び水を加え分液し、トルエン層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、2-ブロモ-5-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-フラン 1.5 g (4.2ミリモル) を得た。得られたブロム体をテトラヒドロフラン 20 ml に加え、窒素気流下-50℃に冷却し、攪拌しながらn-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.66 mol/l) 3 ml を滴下した。同温度にてさらに1時間攪拌後、ジメチルジスルフィド 0.6 g (6.4ミリモル) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下した。室温まで攪拌した後、溶媒を減圧留去した。トルエン及び水を加え分液し、トルエン層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。トルエンを減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒、酢酸エチル: n-ヘキサン=1:6) で精製し、淡黄色液体 (n_D 20.1. 5606) の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフラン 0.8 g (収率57%) を得た。

¹H-NMRデータ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒、δ 値)

2. 487 (3H, s)

6. 552 (1H, d)

6. 637 (1H, d)

7. 648 (2H, s)

【0148】＜実施例6＞

2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチル-5-メチルチオチアゾール (本発明化合物番号 I I-10) の製造

(1) 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチルチアゾール (化合物 X I I) の製造

4-メチルチアゾール 25.0 g (253ミリモル) をジエチルエーテル 300 ml に加え、窒素気流中下、-60℃にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.59 mol/l) 190 ml を滴下した。3時間攪拌した後、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド 44.0 g (189ミリモル) のジエチルエーテル 100 ml 溶液を滴下した。0℃にてさらに6時間攪拌した後、反応混合物を約 1 l の氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣を減圧蒸留し、無色液体の 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチルチアゾール 30.5 g (収率 52%) を得た。

【0149】(2) 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチル-5-メチルチオチアゾール (本発明化合物番号 I I-10) の製造
ジイソプロピルアミン 15 g (149ミリモル) をジエチルエーテル 300 ml に加え、窒素気流中下、0℃にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液

(1.59 mol/l) 75 ml を滴下した。30分間攪拌した後、-60℃にて 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチルチアゾール 30.0 g (96ミリモル) のジエチルエーテル 100 ml 溶液を滴下した。同温度にてさらに30分間攪拌後、ジメチルジスルフィド 10 g (106ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を滴下した。攪拌しながら室温まで戻した後、水を加え不溶物を濾別した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒、酢酸エチル：n-ヘキサン = 1 : 6) で精製し、淡黄色液体 (nD₂₀ 1.5746) の 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチル-5-メチルチオチアゾール 32 g (収率 93%) を得た。

¹H-NMR データ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒, δ 値)

2. 484 (3H, s)

2. 569 (3H, s)

7. 747 (2H, s)

【0150】＜実施例7＞

2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェ

ニル) -4-メチル-5-メチルスルフィニルチアゾール (本発明化合物番号 I I-11) の製造

2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチル-5-メチルチオチアゾール 30 g (84ミリモル) をクロロホルム 500 ml に溶解し、-30℃にて攪拌しながら、m-クロロ過安息香酸 14.5 g (84ミリモル) を添加し、2時間攪拌した。室温にてさらに12時間攪拌後、5%重曹水を加え分液した。クロロホルム層を5%亜硫酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色粉末 (融点 168~169℃) の 2- (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル) -4-メチル-5-メチルスルフィニルチアゾール 25 g (収率 80%) を得た。

¹H-NMR データ (300 MHz, CDCl₃ 溶媒, δ 値)

2. 672 (3H, s)

3. 037 (3H, s)

7. 708 (2H, s)

【0151】＜実施例8＞

2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) -5-メチルスルフィニルチオフェン (本発明化合物番号 I-20) の製造

2-チオフェンボロン酸 0.5 g (4ミリモル)、3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-プロモピリジン 1.3 g (6.4ミリモル)、炭酸ナトリウム 0.8 g (7.5ミリモル) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.4 g (0.3ミリモル) をトルエン 40 ml、エタノール 20 ml 及び水 20 ml の混合溶媒に加え、加熱還流下2時間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ、トルエンで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) チオフェン 0.8 g を得た。得られた 2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) チオフェン 0.8 g (3.9ミリモル) に N-プロモスクシンイミド 0.7 g (3.9ミリモル) 及び四塩化炭素 10 ml を加え、加熱還流下3時間攪拌した。不溶物を濾別後、四塩化炭素を減圧留去し、酢酸エチルと水を加え分液した。酢酸エチル層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) -5-プロモチオフェン 0.7 g (2.5ミリモル) を得た。得られたプロモ体をテトラヒドロフラン 10 ml に加え、窒素気流下-50℃に冷却し、攪拌しながら n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.59 mol/l) 1.5 ml を滴下した。同温度にてさらに1時間攪拌後、ジメチルジスルフィド 0.3 g (3.2ミリモル) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下した。室温まで攪拌した後、溶媒を減圧留去した。トルエン

ン及び水を加え分液し、トルエン層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。トルエンを減圧留去し、淡黄色液体の2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-5-メチルチオチオフエン0.4g(1.6ミリモル)を得た。得られたメチルチオ体をクロロホルム10mlに溶解し、0℃にて攪拌しながら、m-クロロ過安息香酸0.3g(1.7ミリモル)を添加し1時間攪拌した。5%重曹水を加え分液し、クロロホルム層を5%亜硫酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:4)で精製し、黄褐色結晶(融点70~73℃)の2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-5-メチルスルフィニルチオチオフエン0.1g(収率23%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.998 (3H, s)
7.533 (1H, d)
8.030 (1H, s)
8.194 (1H, d)
8.759 (1H, s)

【0152】<実施例9>

2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオピリジン(本発明化合物番号V-9)の製造

2,5-ジブロモピリジン6.0g(25ミリモル)をジエチルエーテル30mlに加え、窒素気流中下、-60℃にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.59mol/l)19mlを滴下した。3時間攪拌した後、ジメチルジスルフィド2.9g(31ミリモル)のジエチルエーテル6ml溶液を滴下した。0℃にてさらに6時間攪拌した後、反応混合物を約100mlの氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8)で精製し、淡褐色液体の2-ブromo-5-メチルチオピリジン2.6g(収率51%)を得た。

【0153】2-クロロ-4-トリフルオロメチルベンゼンボロン酸2.9g(13ミリモル)、2-ブromo-5-メチルチオピリジン2.6g(13ミリモル)、炭酸ナトリウム1.7g(16ミリモル)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.8g(0.6ミリモル)をトルエン80ml、エタノール40ml及び水40mlの混合溶媒に加え、加熱還流下2時間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ、トルエンで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカ

ラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:4)で精製し、橙色液体(nD₂₀1.5750)の2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオピリジン2.7g(収率69%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.571 (3H, s)
7.600~7.760 (5H, m)
8.606 (1H, dd)

【0154】<実施例10>

2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオピリジン(本発明化合物番号V-22)の製造

2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオピリジン2.7g(9ミリモル)をテトラヒドロフラン50mlに加え、窒素気流中下、-60℃にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6mol/l)6.1mlを滴下した。3時間攪拌した後、N-クロロスクシンイミド1.3g(10ミリモル)のテトラヒドロフラン40ml溶液を滴下した。0℃にてさらに6時間攪拌した後、反応混合物を約500mlの氷水にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6)で精製し、淡黄色液体(nD₂₀1.5859)の2-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオピリジン0.4g(収率13%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.587 (3H, s)
7.251 (1H, dd)
7.677 (2H, s)
7.683 (1H, dd)
8.618 (1H, dd)

【0155】<実施例11>

5-シクロプロピルメチルチオ-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール(本発明化合物番号IV-7)の製造

チオシアン酸カリウム1.0g(10ミリモル)をアセトニトリル20mlに加え、室温にて攪拌しながら、4-トリフルオロメチル安息香酸クロリド2.1g(10ミリモル)を滴下した。室温にて1時間攪拌後、固形物を濾別し、濾液を濃縮後、残渣にトルエン50mlを加え、室温にて攪拌しながら、メチルヒドラジン0.5g(10ミリモル)を加えた。80℃まで加熱後、1時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、残渣に炭酸水素ナトリウム1g(12ミリモル)の50ml水溶液を加え、加熱

還流下6時間攪拌した。室温まで冷却後、5%塩酸水及び酢酸エチルを加え分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、5-メルカプト-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール1.8g(収率70%)を得た。得られた5-メルカプト-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール1.8g、シクロプロピルメチルプロミド1.3g(10ミリモル)、炭酸カリウム1.6g(12ミリモル)及びピトラプチルアンモニウムプロミド0.3gをアセトニトリル150mlに加え、60℃にて6時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、残渣に100mlの氷水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6)で精製し、白色粉末(融点47~50℃)の5-シクロプロピルメチルチオ-1-メチル-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾール2.1g(収率95%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

0.312~0.363	(2H, m)
0.619~0.649	(2H, m)
1.151~1.285	(1H, m)
3.222	(2H, d)
3.859	(3H, s)
7.668	(2H, d)
8.175	(2H, d)

【0156】(中間体の製造例)

<参考例1>

5, 5'-チオジ- {2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール} (化合物IV) の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メルカプトチアゾール (化合物II) の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メチルスルフィニルチアゾール10g(27ミリモル)を無水トリフルオロ酢酸150mlに加え、室温にて12時間攪拌した後、低沸点物を減圧留去し、残渣にメタノール200ml及び20%水酸化カリウム水溶液25gを加え、室温にて1時間反応させた。溶媒を減圧留去後5%硫酸水を加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6)で精製し、淡黄色粘稠液体(nD₂₀測定不可)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メルカプ

トチアゾール8.1g(収率88%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.594	(3H, s)
4.902	(1H, s)
7.684	(2H, s)

【0157】(2) 5, 5'-チオジ- {2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール} (化合物IV) の製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチル-5-メルカプトチアゾール8g

(23ミリモル)をジメチルスルホキシド70mlに加え、150℃にて2時間攪拌した。反応混合物を水中にあげ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル:n-ヘキサン=1:5)で精製し、淡黄色樹脂状物質(nD₂₀測定不可)の5, 5'-チオジ- {2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチアゾール} 7.3g(収率92%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.429	(6H, s)
7.694	(4H, s)

【0158】<参考例2>

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカプトチオチオフェン (化合物III) の製造

(1) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン (化合物XII) の製造

2-メチルチオフェン10.0g(102ミリモル)をジエチルエーテル150mlに加え、窒素気流下、室温にて攪拌しながら、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.60mol/l)46mlを滴下した。室温にて2時間攪拌後、3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド18.0g(77ミリモル)のジエチルエーテル30ml溶液を滴下した。室温にてさらに12時間攪拌した後、反応混合物を約1lの氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣を減圧蒸留し、淡黄色液体(沸点170~173℃/20mmHg、nD₂₀1.5555)の2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン15.0g(収率63%)を得た。

¹H-NMRデータ(300MHz、CDCl₃溶媒、δ値)

2.552	(3H, s)
6.811	(1H, d)

6. 837 (1H, d)

7. 646 (2H, s)

【0159】(2) チオ酢酸2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-チエニルの製造

2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン10g (32ミリモル) をクロロホルム100mlに溶解し、0℃にて攪拌しながら、クロロスルホン酸7g (60ミリモル) を滴下した。室温にて3時間攪拌後、反応混合物を約500mlの氷水にあげ分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチルチオフェン-4-スルホニルクロリド13.4g (32ミリモル) を得た。得られたスルホニルクロリド誘導体を酢酸200mlに溶解し、赤リン4.9g (158ミリモル) 及びヨウ素0.5g (2ミリモル) を加え、120℃にて2時間反応させた。溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチル200mlを加え濾別した。濾液を5%チオ硫酸ナトリウム水、5%重曹水及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色樹脂状物質 (nD₂₀1.5790) のチオ酢酸2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-チエニル11.9g (収率93%) を得た。

1H-NMRデータ (300MHz, CDCl₃ 溶媒, δ値)

2. 413 (3H, s)

2. 486 (3H, s)

6. 889 (1H, s)

7. 659 (2H, s)

【0160】(3) 2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカプトチオチオフェン (化合物I I) の製造

(2) で合成したチオ酢酸4-チエニル誘導体11.9g (31ミリモル) をメタノール200mlに溶解し、1規定の水酸化ナトリウム水溶液50mlを加え、加熱還流下1時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、10%塩酸水及び酢酸エチルを加え分液した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、2-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メチル-4-メルカプトチオチオフェン9.7g (収率92%) を得た。

【0161】本発明の有害生物防除剤は、一般式[I]で示されるジアリールスルフィド誘導体を有効成分としてなる。

【0162】本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用するに際しては、本発明化合物それ自体で用いてもよいが、農薬補助剤として製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤、及びその他補助剤を配合し

て、乳剤、懸濁剤、粉剤、粒剤、錠剤、水和剤、水溶液剤、液剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、エアゾール剤、ペースト剤、油剤、乳濁剤等の種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常、有効成分0.1~90重量部で農薬補助剤10~99.9重量部である。

【0163】ここにいう製剤化に際して用いられる担体としては、固体担体と液体担体に分けられる。固体担体としては、例えば澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳等の動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、アルミナ等の鉱物性粉末が挙げられる。液体担体としては、例えば水；イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；クロシン、軽油等の脂肪族炭化水素類；キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルナフタリン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルアセトアミド等の酸アミド類；脂肪酸のグリセリンエステル等のエステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド等の含硫化合物類等が挙げられる。

【0164】界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ジナフチルメタンジスルホン酸金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等が挙げられる。

【0165】その他の補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、トラガントガム、ポリビニルアルコール等の固着剤あるいは増粘剤、金属石鹼等の消泡剤、脂肪酸、アルキルリン酸塩、シリコーン、パラフィン等の物性向上剤、着色剤等を用いることができる。

【0166】これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、又は水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。本発明化合物を含有する種々の製剤、又はその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法、即ち、散布（例えば噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粉、散粒、水面施用、箱施用等）、土壌施用（例えば混入、灌注等）、表面施用（例えば塗布、粉衣、被覆等）、浸漬、毒餌等により行うことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生、成育を防除することも可能である。また、いわゆる超高濃度少量散布法により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

【0167】本発明の有害生物防除剤の施用は、一般に0.1～50000ppm、望ましくは1～10000ppmの有効成分濃度で行なう。

【0168】有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び有害生物の発生状況等によって適宜に変更できる。例えば水生有害生物の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積あたりの施用量は1ha当り、有効成分化合物として0.1～5000g、好ましくは1～1000gが使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0169】尚、本発明化合物は単独でも十分有効であることはいうまでもないが、必要に応じて他の肥料、農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

【0170】本発明化合物と混合して使用できる殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤等の代表例を以下に示す。

【0171】例えば有機リン及びカーバメート系殺虫剤：フェンチオン、フェントロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、オキシデプロホス、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラチオン、トリクロロホン、チオメトン、ホスメット、ジクロロホス、アセフェート、EPBP、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、ジオキサベンゾホス、シアノホス、イソキサチオン、ピリダフェンチオン、ホサロン、メチダチオン、スルプロホス、クロルフェンビンホス、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、プロバホス、イソフェンホス、ジスルホトン、プロフェノホス、ピラクロホス、モノクロトホス、アジンホスメチル、アルジカルブ、メソミル、チオジカルブ、カルボフラン、カルボスルファン、ベンフラカルブ、フラチオカルブ、プロボキシル、フェノブカルブ、メトルカルブ、イソプロカルブ、カルバリル、ピリミカーブ、エチオフェンカルブ、ジクロフェンチオン、ピリミホスメチル、キナルホス、クロルピリホスメチル、プロチオホス、ナレッド、EPN、XMC、ベンダイオカルブ、オキサミル、アラニカルブ、クロルエトキシホス等。

【0172】ピレスロイド系殺虫剤：ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、フェンバレート、フェンプロパトリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、ジメスリン、プロバスリン、フェノトリン、プロトリン、フルバリネート、シフルトリン、シハロトリン、フルシトリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、テフルトリン、ピフェントリン、アクリナトリン等。

【0173】アシルウレア系、その他の殺虫剤：ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、

トリフルムロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ブプロフェジン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロン、シロマジン、メトブレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、イミダクロプリド、フィプロニル、硫酸ニコチン、ロテノン、メタアルデヒド、マシン油、BTや昆虫病原ウイルス等の微生物農薬、フェノキシカルブ、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、テブフェノジド、クロルフェナピル、エマメクチンベンゾエート、アセタミプリド、ニテンピラム、ピメトロジン、オレイン酸ナトリウム、なたね油等。

【0174】殺線虫剤：フェナミホス、ホスチアゼート、エトプロホス、メチルイソチオシアネート、1,3ジクロロプロペン、DCIP等。

【0175】殺ダニ剤：クロルベンジレート、フェニソプロモレート、ジコホル、アミトラズ、プロパルギット、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、フェンブタチンオキシド、ポリナクチン、キノメチオネート、クロルフェンソン、テトラジホン、アバメクチン、ミルベメクチン、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミジフェン、フェノチオカルブ、ジエノクロル、エトキサゾール、ハルフェンプロックス等。

【0176】殺菌剤：チオファネートメチル、ペノミル、カルベンダゾール、チアベンダゾール、フォルベット、チウラム、ジラム、ジネブ、マンネブ、マンゼブ、ポリカーバメート、イプロベンホス、エジフェンホス、フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、クロロタロニル、キャプタン、ポリオキシシン、プラストサイジンS、カスガマイシン、ストレプトマイシン、バリダマイシン、トリシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、イプロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシル、トリフルミゾール、トリホリン、トリアジメホン、ピテルタノール、フェナリモル、プロピコナゾール、シモキサニル、プロクロラズ、ペフラゾエート、ヘキサコナゾール、ミクロブタニル、ジクロメジン、テクロフタラム、プロピネブ、ジチアノン、ホセチル、ピンクロゾリン、プロシミドン、オキサジキシル、グアザチン、プロパモカルブ塩酸塩、フルアジナム、オキシソリニック酸、ヒドロキシイソキサゾール、イミベンコナゾール、ジフェノコナゾール、メパニピリム等。

【0177】本発明の化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類、植物寄生性線虫類等の害虫に対して、優れた防除効果を示す。そのような害虫の例としては、以下の如き害虫類を示示することができる。

【0178】半翅目害虫、例えばホソヘリカメムシ(Riptortus clavatus)、ミナミアオカ

メムシ (*Nezara viridula*)、メクラカメムシ類 (*Lygus* sp.)、アメリカコバネナガカメムシ (*Blissus leucopterus*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*) 等のカメムシ類 (異翅類; HETEROPTERA)、ツマグロヨコバイ、ヒメヨコバイ類 (*Empoasca* sp., *Erythroneura* sp., *Circulifer* sp.) 等のヨコバイ類、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*) 等のウンカ類、*Psylla* sp. 等のキジラミ類、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、オンシツコナジラミ (*Trialurodes vaporariorum*) 等のコナジラミ類、ブドウネアブラムシ (*Viteus vitifolii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、*Aphis fabae*、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrasicae*)、ジャガイモヒゲナガアブラムシ (*Aulacorthum solani*)、ムギミドリアブラムシ (*Schizaphis graminum*) 等のアブラムシ類、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*) 等のカイガラムシ類、サシガメ (*Rhodnius* sp.) 等。

【0179】鱗翅目害虫、例えばチャハマキ (*Homonana magnanima*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、テングハマキ (*Sparganothis pilleriana*)、ナシヒメシンクイ (*Grapholitha molesta*)、マメシンクイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、コドリंगा (*Laspeyresia pomonella*)、*Eucosma* sp.、*Lobesia botrana* 等のハマキガ類、ブドウホソハマキ (*Eupoecillia ambigua*) 等のホソハマキガ類、*Bambalina* sp. 等のミノガ類、コクガ (*Nemapogon granellus*)、イガ (*Tinea translucens*) 等のヒロズコガ類、ギンモンハモグリガ (*Lyonetiaprunicifoliella*) 等のハモグリガ類、キンモンホソガ (*Phyllonorycter rigoniella*) 等のホソガ類、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*) 等のコハモグリガ類、コナガ (*Pl*

utella xylostella)、*Prays citri* 等のスガ類、ブドウスカシバ (*Paranthrene regalis*)、*Synanthedon* sp. 等のスカシバガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*)、ジャガイモガ (*Phthorimaea operculella*)、*Stomopteryx* sp. 等のキバガ類、モモシンクイガ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、イラガ (*Monema flavescens*) 等のイラガ類、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、*Ostrinia nubilalis*、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、ハイマダラノメイガ (*Hellula undalis*)、ハチミツガ (*Galleriamellonella*)、*Elasmopalpus lignosellus*、*Loxostege sticticalis* 等のメイガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、ヨモギエダシャク (*Ascotis selenaria*) 等のシャクガ類、オビカレハ (*Malacosoma neustria*) 等のカレハガ類、*Manduca sexta* 等のスズメガ類、チャドクガ (*Euproctis pseudoconspersa*)、マイマイガ (*Lymantria dispar*) 等のドクガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、タバコバッドワーム (*Heliothis virescens*)、ボールワーム (*Helicoverpa zea*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、オオタバコガ (*Helicoverpa armigera*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、タマナヤガ (*Agrotis ipsilon*)、アワヨトウ (*Pseudaletria separata*)、イラクサキンウバ (*Trichoplusia ni*) 等のヤガ類等。

【0180】鞘翅目害虫、例えばドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメコガネ (*Popillia japonica*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、*Eutheolarugiceps* 等のコガネムシ類、ワイヤーワーム (*Agriotes* sp.)、*Conoderus* sp. 等のコメツキムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)、インゲンテントウムシ (*Epilachna varivestis*) 等のテントウムシ類、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、ゴマダラカミキリ (*Anoplophora malasiaca*)、マツノマダ

ラカミキリ (*Monochamus alternatus*) 等のカミキリムシ類、インゲンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*) 等のマメゾウムシ類、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*)、コーンルートワーム (*Diabrotica* sp.)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、テンサイトビハムシ (*Chaetocnema concinna*)、*Phaedon cochlearias*、*Oulema melanopus*、*Dicladispa armigera* 等のハムシ類、*Apion godmani* 等のホソクチゾウムシ類、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ワタミゾウムシ (*Anthonomus grandis*) 等のゾウムシ類、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*) 等のオサゾウムシ類、キクイムシ類、カツオブシムシ類、シバンムシ類等。

【0181】双翅目害虫、例えばキリウジガガンボ (*Tipraano*)、イネユスリカ (*Tanytarsus oryzae*)、イネシントメタマバエ (*Orseolia oryzae*)、チチュウカイミバエ (*Ceratitidis capitata*)、イネミギワバエ (*Hydrellia griseola*)、オウトウショウジョウバエ (*Drosophila suzukii*)、フリッツフライ (*Oscinella frit*)、イネカラバエ (*Chlorops oryzae*)、インゲンモグリバエ (*Ophiomyia phaseoli*)、マメハモグリバエ (*Liriomyza trifolii*)、アカザモグリハナバエ (*Pegomya hyoscyami*)、タネバエ (*Hylemyia platura*)、ソルガムフライ (*Atherigona soccata*)、イエバエ (*Musca domestica*)、ウマバエ (*Gastrophilus* sp.)、サシバエ (*Stomoxys* sp.)、ネツタイシマカ (*Aedes aegypti*)、アカイエカ (*Culex pipiens*)、シナハマダラカ (*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*) 等。

【0182】膜翅目害虫、例えばクキバチ類 (*Cephus* sp.)、カタビロコバチ類 (*Harmolita* sp.)、カブラハバチ類 (*Athalia* sp.)、スズメバチ類 (*Vespa* sp.)、ファイアーアント類等。

【0183】直翅目害虫、例えばチャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)、

バッタ (*Locustamigratoria migratorioides*)、*Melanoplus sanguinipes* 等。

【0184】シロアリ目害虫、例えば、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 等。

【0185】アザミウマ目害虫、例えば、チャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、クロトンアザミウマ (*Heliothrips haemorrhoidalis*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、イネクダアザミウマ (*Haplothrips aculeatus*) 等。

【0186】ハダニ類、例えばナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、イエローマイト (*Eotetranychus carpinii*)、テキサスシトラスマイト (*Eotetranychus banksii*)、ミカンサビダニ (*Phyllocoptruta oleivora*)、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*)、ヒメハダニ (*Brevipalpus* sp.)、ロビンネダニ (*Rhizoglyphus robini*)、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等。

【0187】植物寄生性線虫類、例えばサツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*)、ネグサレセンチュウ (*Pratylenchus* sp.)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、イネシンガレセンチュウ (*Aphelenchoides besseyi*)、マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) 等。

【0188】その他有害動物、不快動物、衛生害虫、寄生虫、例えばスクミリンゴガイ (*Pomacea canaliculata*)、ナメクジ (*Inciliaria* sp.)、アフリカマイマイ (*Achatina fulica*) 等の腹足綱類 (*Gastropoda*)、ダンゴムシ (*Armadillidium* sp.)、ワラジムシ、ムカデ等の等脚目類 (*Isopoda*)、*Liposcelis* sp. 等のチャタテムシ類、*Ctenolepisma* sp. 等のシミ類、*Pulex* sp.、*Ctenocephalides* sp. 等のノミ類、*Trichodectes* sp. 等のハジラミ類、*Cimex* sp. 等のトコジラミ類、オウシマダニ (*Boophilus microplu*

s)、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*) 等の動物寄生性ダニ類、ヒョウヒダニ類等を挙げることができる。

【0189】更に、有機リン系化合物、カーバメート系化合物、合成ピレスロイド系化合物、アシルウレア系化合物あるいは既存の殺虫剤に抵抗性を示す害虫に対しても有効である。

【0190】

【発明の効果】本発明の化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫、双翅目害虫、膜翅目害虫、直翅目害虫、シロアリ目害虫、アザミウマ目害虫、ハダニ類、植物寄生性線虫類等の広範囲の有害生物に対して優れた防除効果を示し、また、抵抗性を帯びた有害生物をも防除できる。又は、本発明方法によれば触媒なしで両一位が例えばクロロ置換したような発明化合物が他のアリアル基に導入された化合物が製造できる。

【0191】次に、代表的な製剤例をあげて製剤方法を具体的に説明する。化合物、補助剤の種類及び配合比率は、これのみに限定されることなく広い範囲で変更可能である。以下の説明において、%は重量百分率を示す。

【0192】製剤例1 乳剤

化合物 (I I-7) 30%、シクロヘキサノン20%、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル11%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン35%を均一に溶解して乳剤とした。

【0193】製剤例2 水和剤

化合物 (I I-7) 10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩0.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリアル0.5%、珪藻土24%、クレー65%を均一に混合粉砕して水和剤とした。

【0194】製剤例3 粉剤

化合物 (I I-7) 2%、珪藻土5%及びクレー93%を均一に混合粉砕して粉剤とした。

【0195】製剤例4 粒剤

化合物 (I I-7) 5%、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー86%を均一に混合粉砕した。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14~32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0196】次に本発明化合物を有効成分とする有害生物防除剤の奏する効果について試験例をもって説明する。

【0197】試験例1 トビイロウンカ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度に水で希釈した。その薬液にイネ茎葉を浸漬し、風乾後、試験管に静置した。その中にトビイロウンカ幼虫5頭を放ち、脱脂綿で栓をした。その後、25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、数1の計算式により

死虫率を算出した。試験は2連制で行った。結果を表19~表22に示す。

【0198】

【数1】

調査日の死虫数

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{調査日の死虫数}}{\text{供試幼虫数}} \times 100$$

供試幼虫数

【0199】

【表19】

化合物番号	死虫率
I-1	100
I-7	100
I-8	100
I-9	100
I-10	100
I-13	100
I-14	100
I-15	100
I-16	100
I-17	100
I-31	100
I-32	100
I-34	100
I-59	100
I-60	100
I-62	100
I-65	100
I-66	100
I-87	100
I-88	100
I-89	100
I-90	100
I-91	100
I-93	100
I-94	100
I-95	100
I-96	100
I-97	100
I-100	100
I-110	100
I-113	100

【0200】

【表20】

化合物番号	死虫率
I-114	100
I-117	100
II-1	100
II-2	100
II-3	100
II-4	100
II-5	100
II-7	100
II-8	100
II-9	100
II-10	100
II-11	100
II-13	100
II-14	100
II-15	100
II-16	100
II-17	100
II-18	100
II-19	100
II-20	100
II-23	100
II-24	100
II-40	100
II-41	100
II-69	100
II-70	100
II-71	100
II-72	100
II-73	100
II-74	100
II-75	100

【0201】
【表21】

化合物番号	死虫率
II-76	100
II-77	100
II-78	100
II-84	100
II-85	100
II-88	100
II-90	100
II-91	100
II-93	100
II-94	100
II-95	100
IV-2	100
IV-3	100
IV-7	100
IV-9	100
IV-17	100
IV-23	100
IV-25	100
IV-27	100
IV-28	100
IV-33	100
IV-34	100
IV-36	100
IV-40	100
IV-45	100
V-3	100
V-5	100
V-7	100
V-11	100
V-12	100
V-13	100

【0202】
【表22】

化合物番号	死虫率
V-14	100
V-15	100
V-16	100
V-20	100
V-22	100
V-23	100
V-24	100
V-26	100
VI-5	100
VI-7	100
VI-13	100
VII-1	100
VIII-2	100

【0203】試験例2 シロイチモジヨトウ殺虫試験
製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度
に水で希釈した。その薬液にキャベツ葉を浸漬し、風乾
後、容量60mlの塩化ビニル製のカップに入れた。そ
の中にコナガ3齢幼虫10頭を放ち蓋をした。その後、
25℃の恒温室に置き、6日後に死虫数を調査し、数1
の計算式により死虫率を算出した。試験は1連制で行っ
た。結果を表23、表24に示す。

【0204】

【表23】

化合物番号	死虫率
I- 1	100
I- 2	100
I- 7	100
I- 8	100
I- 9	100
I- 16	100
I- 17	100
I- 59	100
I- 60	100
I- 62	100
I- 65	100
I-110	100
I-111	100
I-112	100
I-114	100
II- 1	100
II- 2	100
II- 3	100
II- 4	100
II-72	100
II-73	100
II-84	100
II-85	100
II-86	100
IV- 9	100
IV-36	100
V- 1	100
V- 2	100
V- 3	100
V- 5	100
V- 7	100

【0205】

【表24】

化合物番号	死虫率
V- 9	100
V- 10	100
V- 11	100
V- 12	100
V- 14	100
V- 16	100
V- 17	100
V- 22	100
V- 23	100
V- 26	100
VI- 1	100
VIII- 2	100
VIII-10	100
VIII-12	100
VIII-19	100

【0206】試験例3 ウリハムシ殺虫試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を500ppmの濃度
に水で希釈した。その薬液5mlを容量60mlの塩化
ビニル製カップに入れた20グラムの乾燥土に滴下し
た。さらに、ここにキュウリ種子5粒を入れ、混和し、
ウリハムシ2齢幼虫を5頭放虫し、蓋をした。その後、
25℃の恒温室に置き、5日後に死虫数を調査し、数1
の計算式により死虫率を算出した。試験は2連制で行っ
た。結果を表25に示す。

【0207】

【表25】

化合物番号	死虫率
I- 7	100
I- 8	100
I- 9	100
I- 10	100
I- 16	100
I- 17	100
II- 4	100
II- 5	100
II- 7	100
II- 9	100
II-10	100
II-13	100
II-18	100
II-20	100
II-72	100
II-73	100

【0208】試験例4 ナミハダニ防除試験

製剤例2に準じて調製した水和剤を有効成分として50
0ppmの濃度に水で希釈した。その薬液に、予めナミ

ハダニ成虫を接種しておいたダイズ苗を浸漬し、風乾した。処理後のダイズ苗は摂氏25度の恒温室に置き、13日後に生存虫数を調査し、数2の計算式により防除価

を求めた。結果を表26に示す。

【0209】

【数2】

$$\text{防除価 (\%)} = \frac{(1 - \text{無処理区の処理前成虫数})}{\text{処理区の処理前成虫数}} \times \frac{\text{処理区の調査日成虫数}}{\text{無処理区の処理日成虫数}} \times 100$$

【0210】

【表26】

化合物番号	死虫率
I-107	100
II-70	95
II-82	90
II-95	95
IV-7	99
IV-23	100
IV-25	96
IV-28	95
IV-34	100
V-20	99
V-22	100
VI-1	91
VI-13	89
VIII-10	97

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テームコード⁸ (参考)

A 0 1 N 43/653

A 0 1 N 43/653

N

43/76

43/76

43/78

43/78

B

43/80

1 0 1

43/80

1 0 1

C 0 7 D 213/71

C 0 7 D 213/71

213/85

213/85

213/89

213/89

249/12

5 1 2

249/12

5 1 2

261/10

261/10

263/46

263/46

275/03

277/36

277/36

277/40

277/40

277/48

277/48

277/56

277/56

277/64

277/64

307/68

307/68

333/34

333/34

333/36

333/36

333/38

333/38

409/04

2 1 3

- (72)発明者 西山 清利
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内
- (72)発明者 朝日田 光晴
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内
- (72)発明者 和田 信英
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1
株式会社ケイ・アイ研究所内

409/04

275/02

2 1 3

- (72)発明者 矢野 祐幸
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地
- (72)発明者 小松 正明
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地
- (72)発明者 藤沢 豊一
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地
- (72)発明者 嶋津 朋徳
静岡県浜松市佐鳴台6丁目10番地の48